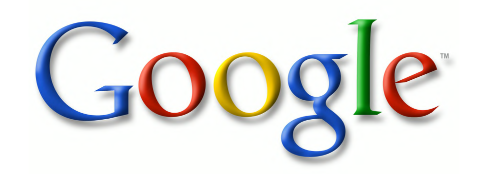


# Zeitschrift

für

# Chemie und Pharmacie.

## Kritisches Journal,

**Correspondenzblatt und Archiv.**

Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben

von

**Dr. Emil Erlenmeyer.**



Siebenter Jahrgang.
**1864.**

**Heidelberg.**
Verlag von Bangel und Schmitt.
1864.

G. Reichard'sche Druckerei (Ed. Tenner) in Heidelberg

# Autorenregister.

---

## A.



## B.

Seite

## J.



## K.



## L.

# Sachregister.

## A.

Seite

## C.

Seite

## G.



## H.



## J.



## K.

## Q.



## R.

S.



# Hypothesen über chemische Isomerie und chemische Constitution.

Von *E. Erlenmeyer*, a. o. Prof. zu Heidelberg.

Es giebt einen Satz in der Stöchiometrie, der unter dem Namen des Gesetzes der constanten Proportionen in manchen Lehrbüchern aufgeführt wird. Er heisst:

*Producte chemischer Processe von gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften haben immer gleiche Zusammensetzung*, d. h. *sie enthalten dieselben Bestandtheile in übereinstimmenden Mengenverhältnissen.*

Wenn dieser Satz auch in der Umkehrung richtig wäre und man sagen könnte: Producte chemischer Processe, welche dieselben Bestandtheile in übereinstimmenden Mengenverhältnissen enthalten, haben immer gleiche physikalische und chemische Eigenschaften, so hätten wir keine isomeren Verbindungen und wir würden dann vielleicht die Aufgabe der exact-wissenschaftlichen Forschung damit für gelöst erachten, dass wir die verschiedenen stöchiometrischen Gesetze aus den Thatsachen abgeleitet und als Erklärung derselben die atomistische Theorie aufgestellt hätten.

Höchstens würden wir uns noch bemühen, Verwandtschaftstabellen anzufertigen, in welchen die Elemente, resp. Verbindungen gleicher Gattungen, in der Reihenfolge zusammengestellt wären, in welcher sie sich aus ihren Verbindungen austreiben.

Alle weiteren Bestrebungen nähere Bestandtheile ausser den entfernteren oder entferntesten (den Elementen) in den complicirteren chemischen Verbindungen anzunehmen oder typische Zersetzungsformeln zu erfinden, könnten dann nur als Mittel betrachtet werden, den Ueberblick über die Thatsachen zu erleichtern, beziehungsweise das Gedächtniss durch gewisse, den Systemen der

beschreibenden Naturwissenschaften vergleichbare Classificationen der grossen Zahl von chemischen Individuen zu unterstützen. [1])

Es giebt aber isomere Verbindungen und je weiter und je genauer wir forschen, eine um so grössere Zahl kommt zu unserer Kenntniss. Das ist der Grund, warum wir uns vom exact-wissenschaftlichen Standpunkte aus mit der Stöchiometrie allein nicht begnügen können. Wir bekommen vielmehr, da die Thatsache der Existenz isomerer Verbindungen über die stöchiometrischen Gesetze und die atomistische Theorie hinausragt, die weitere Aufgabe die Gesetze zu finden, nach welchen sich isomere Verbindungen bilden und eine Erklärung dieser Gesetze zu versuchen.

Was wir bis heute über die Verhältnisse der Isomerie wissen ist, dass übereinstimmende Gewichtsmengen derselben Bestandtheile bei chemischer Vereinigung verschiedene Effecte hervorzubringen, d. h. mehrere Producte von untereinander verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erzeugen im Stande sind.

Was wir nicht wissen ist, wieviel isomere Verbindungen ein bestimmtes Mengenverhältniss derselben Bestandtheile zu bilden vermag und ob eine jede Combination von Bestandtheilen, von der wir sicher eine Verbindung kennen, auch noch andere — isomere — und eine wie grosse Zahl zu bilden die Fähigkeit besitzt.

Ehe diese Verhältnisse festgestellt sind, können wir nur Vermuthungen über den Grund haben, warum überhaupt isomere Verbindungen möglich sind und warum eine bestimmte Combination von Elementen 2, 3 oder mehrere Isomere zu bilden im Stande ist.

Wenn es aber Anhaltspunkte für die Aufstellung von Vermuthungen giebt, so ist es immer zweckmässig, sie auszusprechen,

---

1) Solche Classificationen würden um so werthvoller sein, je mehr sie, (wie die Systeme der Botanik und Zoologie) eine Geschichte der Entwicklung complicirterer chemischen Verbindungen aus einfacheren repräsentirten. Deshalb nimmt von allen Classificationen, die bis jetzt in der organischen Chemie aufgestellt worden sind, die von Kolbe den ersten Rang ein, indem sie sich auf die Entstehung aller übrigen Kohlenstoffverbindungen aus der Kohlensäure gründet und somit eine Bildungsgeschichte der Kohlenstoffverbindungen in den Organismen darzustellen sich bestrebt.

weil der Forschung dadurch möglicherweise eine Richtung angegeben wird, nach welcher hin sie Ermittlungen anzustellen hat. Dabei muss freilich vorausgesetzt werden, dass sich die Vermuthung nicht das Recht oder den Werth einer Theorie [1]) anmasst, sondern bescheiden zurücktritt, wenn Thatsachen gefunden werden, die ihr widersprechen.

Man hat aus dem Umstand, dass gewisse isomere Verbindungen unter dem Einfluss eines bestimmten Agens verschiedene Producte liefern, den Schluss gezogen, dass in ihnen die übereinstimmenden Mengen derselben Elemente zu verschiedenen näheren Bestandtheilen, „Radicalen" mit einander vereinigt seien.

Wir kennen z. B. Fälle von Isomerie, in welchen die isomeren Verbindungen durch dasselbe Agens Zersetzung nach verschiedener Richtung erfahren, so dass man aus den unter einander verschieden zusammengesetzten Producten auf Radicale von verschiedener Zusammensetzung in den ursprünglichen Substanzen schliessen kann, z. B.

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$$

ameisensaur. Aethyl essigsaur. Methyl.

Die erstere Verbindung liefert beim Behandeln mit Kalihydrat ameisensaures Kali $CHKO_2$ und Weingeist $C_2H_6O$, die zweite durch dasselbe Reagens essigsaures Kali, $C_2H_3KO_2$ und Holzgeist $CH_4O$. Wir schliessen daraus, dass in der ersten Verbindung die Gruppe $C_3H_6O$ zu dem Radical der Essigsäure $C_2H_3O$ und des Holzgeists $CH_3$, in der zweiten zu dem Radical der Ameisensäure $CHO$ und des Weingeists $C_2H_5$ vereinigt sei. Aehnliche Fälle giebt es noch in grosser Anzahl.

Es sind aber auch Fälle von Isomerie bekannt, in welchen durch dasselbe Reagens zwar nicht Zersetzung nach verschiedener

---

1) Um richtig verstanden zu werden, will ich angeben, wie ich glaube dass man Vermuthung oder Hypothese von Theorie unterscheidet: *Hypothese* ist ein vorläufiger Erklärungsversuch von Thatsachen, ehe eine Gesetzmässigkeit in denselben erkannt ist; *Theorie* ist ein Versuch der Erklärung wirklich vorhandener Gesetzmässigkeiten.

Richtung stattfindet, wohl aber Producte von verschiedenen Eigenschaften erhalten werden, d. h. mit andern Worten, in denen zwar Producte von gleicher Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften, also wieder isomere Producte erzeugt werden, z. B.

$C_2H_4O$ $C_2H_4O$
Aldehyd Aethylenoxyd.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Verbindungen erhalten wir in beiden Fällen als Product $C_2H_4Cl_2$, welches aus dem Aldehyd mit andern Eigenschaften hervorgeht, als aus dem Aethylenoxyd.

Wir pflegen daraus zu schliessen, dass in diesen beiden letzteren Verbindungen ebenso wie in den Producten isomere Radicale enthalten seien. Wir nennen zur Unterscheidung das Radical $C_2H_4$ im Aldehyd: Aethyliden, in dem Aethylenoxyd: Aethylen. Hier müssen wir nun wieder fragen, worin besteht die Isomerie dieser beiden Radicale? Man hilft sich in solchen Fällen durch die Annahme entfernterer Radicale von verschiedener Zusammensetzung in den näheren von gleicher Zusammensetzung. Für den vorliegenden Fall lässt sich beispielsweise annehmen, das Radical Aethyliden bestehe aus 2mal $CH_2$, das Radical Aethylen aus $CH_3$ und $CH$. Diese Annahme ist aber so unsicher, dass kein Beweis gegen das umgekehrte Verhältniss vorhanden ist. Ja, wenn man die Sache genau überlegt, so sieht man entweder keinen Grund ein, warum durch die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs auf die beiden Atome Kohlenstoff eine Verschiedenheit in den Eigenschaften bedingt sein soll, oder, wenn man annehmen wollte, die beiden Kohlenstoffatome seien verschieden unter einander in ihrer Wirkung auf den Wasserstoff, so müsste es zwei verschiedene der Formel $CH_3CH$ entsprechende Vereinigungsweisen geben und es müsste dann immer noch bestimmt werden, welche von beiden in den berührten Fällen gemeint ist.

Berücksichtigt man nun, dass es auch Fälle von Isomerie giebt, in welchen man eine solche Vertheilung auf verschiedene Kohlenstoffatome anzunehmen nicht im Stande ist, z. B. $CH_3Cl$ und $CH_3Cl$, so kommt man schliesslich auf die Vermuthung, die Isomerie sei

darin begründet, dass gewisse Bestandtheile in den isomeren Verbindungen mit verschiedenen Anziehungs- oder Angriffspunkten eines anderen Bestandtheils verbunden seien: für den letzten Fall, dass das Chlor in der ersten Verbindung mit einem andern Anziehungspunkt des Kohlenstoffatoms vereinigt sei, als in der zweiten. Und giebt man zu, dass das, was ich S. 71 dieser Zeitschrift VI gesagt habe, richtig ist, dass die einzigen Angriffspunkte für die chemische Anziehung die Aequivalente der Elemente sind, so kann man vielleicht sagen, dass übereinstimmende Gewichtsmengen derselben Elemente in den Fällen der Isomerie in ungleichnamigen Aequivalenten — wenn man z. B. die 4 Aeq. des Kohlenstoffatoms mit a, b, c, d bezeichnet — mit einander verbunden seien.

Definirt man jetzt, wie ich es S. 22 dieser Ztschr. VI gethan, die Radicale „als (1, 2, 3 oder mehrere) ungesättigte Aequivalente von mehraffinen Elementen, die begleitet sind von einer bestimmten Anzahl schon gesättigter Aequivalente“ [1]), so fällt die oben zuletzt gemachte Annahme mit derjenigen zusammen, welche in den untereinander isomeren Verbindungen (beziehungsweise Radicalen) verschieden zusammengesetzte Radicale voraussetzt. Wenn man ferner Aequivalent mit Angriffspunkt gleichsetzt, so stimmt damit die Anschauung von Kolbe (dessen Lehrbuch I, 13) vollkommen überein.

Soll aber diese — wenn man will, nähere und entferntere Annahme — wirklich eine Erklärung der Isomerie repräsentiren, so muss nothwendig eine weiter gehende Annahme damit verbunden werden. Es müssen die in den atomen (unzertrennlichen) Aequivalentcomplexen (oder den Atomen) eines polygenen Elements vorhandenen ungleichnamigen Aequivalente als von einander verschieden angesehen werden; denn sonst wäre es ganz gleichgültig, ob die 4 Aequivalente Wasserstoff in dem Aethylen und dem

---

1) Aethyl ist ein ungesättigtes Kohlenstoffäquivalent, das begleitet ist von 7, d. i. 5 durch Wasserstoff und 2 durch Kohlenstoff gesättigten Kohlenstoffäquivalenten. Das als Radical wirkende Aethylen repräsentirt 2 ungesättigte Kohlenstoffäquivalente, die begleitet sind von 6, d. i. 4 durch Wasserstoff und 2 durch Kohlenstoff gesättigten Aequivalenten.

Aethyliden mit diesen oder mit andern 4 Aequivalenten Kohlenstoff verbunden sind. Die Radicale würden dann nicht isomer, sondern sie würden, ebenso auch Aldehyd und Aethylenoxyd identisch sein. Es würde ferner keinen Unterschied geben zwischen einer Aethylenmilchsäure und einer Aethylidenmilchsäure, sondern die von Wislicenus[1]) für beide aufgestellten identischen Formeln würden dann in der That auch identische Substanzen ausdrücken. Es könnten keine je verschiedene Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$ etc. geben.

Wenn Butlerow auf S. 516 dieser Ztschr. VI sagt: „Es scheint rathsam, von der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten fürs erste vollständig abzusehen“, so ist nicht zu verstehen, was er mit den sich hieran anschliessenden Sätzen sagen will: „Unter dieser Annahme lässt es sich im Allgemeinen erwarten, dass zwei empirisch gleich zusammengesetzte Moleküle identisch sein müssen, sobald in denselben die *chemische Beziehung* jedes einzelnen elementaren Atoms zu anderen Elementen, (nicht zu den bestimmten Elementaratomen) dieselbe ist. In der That, da die Kohlenstoffatome $\left\{\begin{matrix} C^{VI} \\ C \end{matrix}\right.$ gleichwerthig sind, bleibt es gleich, ob das eine oder das andere von ihnen in gewisser Beziehung zu anderen Elementen steht. Bezeichnet man ein Atom Kohlenstoff mit a, das andere mit b, so hat man keinen Grund, zu erwarten, dass die Verbindung $\left\{\begin{matrix} C^aHCl_2 \\ C^bH_3 \end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix} C^aH_3 \\ C^bHCl_2 \end{matrix}\right.$ etc. isomer und nicht identisch seien.“ [2])

Wenn die Aequivalente des Kohlenstoffs, die zu anderen Elementen in Anziehung treten können gleich sind, so sehe ich nicht ein, wie die einzelnen Kohlenstoffatome zu den anderen Bestandtheilen einer Verbindung jemals in verschiedene chemische Beziehung treten können. Es ist dann z. B. gleichgültig, ob in der Verbindung $C_2H_2O(NH_2)(OH)$ das $NH_2$ oder das OH mit diesem

1) Diese Zeitschr. VI. 577.

2) Damit lässt sich ein früherer Satz auf S. 516 schwer in Einklang bringen: „die Erfahrung lehrt uns indessen, dass es z. B. wenigstens zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_2H_6$ giebt.“

oder jenem Kohlenstoffäquivalent, die beiden Wasserstoffatome oder das Sauerstoffatom mit diesen oder jenen 2 Kohlenstoffäquivalenten verbunden ist; denn die chemische Beziehung ist dann nichts anderes als die chemische Anziehung von Aequivalenten durch Aequivalente. Da nun in beiden Fällen bei Annahme von untereinander gleichen Kohlenstoffäquivalenten resp. Sauerstoff- und Stickstoffäquivalenten die Aequivalentverbindungen übereinstimmen, so muss man, wenn man die verschiedene Function von ΘH und $NH_2$ in Glycocoll und Glycolamid erklären will, gerade seine Zuflucht zu verschiedener Lagerung der Atome im Raume [1]) nehmen, indem man sich denkt, dass z. B. $NH_2$ im einen Falle mehr, im anderen weniger von andern Atomen umlagert und deshalb weniger oder mehr dem Angriff der Reagentien ausgesetzt sei.

Worin besteht aber nun die von mir angenommene Verschiedenheit in den einzelnen Aequivalenten eines polyaffinen Atoms? Auf eine Verschiedenheit in den Gewichten kann sie nicht zurückgeführt werden; denn die Thatsachen lehren uns, dass die Gewichte der Aequivalente eines Elementes immer constant sind. Es bleibt nichts übrig, als den gleichwiegenden Aequivalenten eines Atoms eine verschiedene „relative Affinitätsgrösse", [2]) d. i. eine verschiedene Stärke der Anziehung (für ein und dasselbe Element) zuzuschreiben.

Wir können uns denken, dass die einzelnen Aequivalente eines polyaffinen Atoms eine ähnlich — aber wohl in geringerem Grade — verschiedene Stärke der Anziehung besitzen wie die Aequivalente zweier oder mehrerer verschiedenen monogenen Elemente, so dass in Folge davon die 4 Wasserstoffverbindungen, welche in dem Sumpfgas:

$$\left\{\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ CH \end{matrix}\right.$$

existiren, eine ähnliche (dem Grad nach geringere) Verschiedenheit zeigen können wie die 4 Wasserstoffverbindungen:

1) Vgl. Butlerow in der Anmerkung auf S. 504 dieser Ztschr. VI.

2) Vgl. Gmelins Handbuch I, 128.

FlH

ClH

BrH

JH

oder die beiden Wasserstoffverbindungen, die in dem Wasser vorhanden sind, eine ähnliche Verschiedenheit, wie z. B. Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff, nur in einem anderen Grade.

Wir können nach allen unseren Erfahrungen wohl mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, dass eine derartige Verschiedenheit in der Anziehungsstärke von vornherein vorhanden und eine Bedingung verschiedener physikalischen und chemischen Eigenschaften ist, aber wir sind für jetzt noch weit davon entfernt, den Grad der Verschiedenheit und den Einfluss derselben auf die Eigenschaften in Zahlen ausdrücken zu können. Man könnte es aber für möglich halten, die Frage zu beantworten, ob die Unterschiede in der Stärke der Anziehung, z. B. der einzelnen Kohlenstoffäquivalente für Wasserstoff unter allen Umständen constant bleiben, wie sie wahrscheinlich bei Fl, Cl, Br, J angenommen werden können?

Mit dieser Frage wenden wir unsern Blick in eine Gegend, in welcher sich die Gegenstände in chaotischer Bewegung befinden, so dass wir einen einzelnen zu fixiren nicht im Stande sind; denn es scheint, als würden die Verwandtschaftsunterschiede schon mit dem Eintritt eines anderen Elements an die Stelle von Wasserstoff mehr oder weniger bedeutend verändert, also auch die respective frühere Stärke der Anziehung vielleicht eines jeden Aequivalents. Wenn z. B. an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff 2 Aeq. (oder 1 Atom) Sauerstoff mit 2 Kohlenstoffäquivalenten verbunden sind, (im Kohlenoxyd) so scheint die Verwandtschaft der beiden andern Kohlenstoffäquivalente für Wasserstoff auf ein Minimum herabzusinken, etc. etc.

Weil wir über diese Verhältnisse für jetzt so gut wie keine bestimmten Kenntnisse besitzen, so sind vor der Hand auch alle unsere Bemühungen, die wahre Constitution chemischer Verbindungen zu ermitteln, ganz fruchtlos und wir müssen uns deshalb mit der Annahme einer relativen Constitution begnügen, indem wir für iso-

mere Substanzen, sowie für Substitutionsproducte von gewissen, man kann fast sagen, willkührlich gewählten Situationsplänen ausgehen, in denen wir uns die Aequivalente der Bestandtheile in einer gewissen Anziehungsweise zu einander gestellt denken. Wir würden dann für isomere Substanzen die Situation verändert annehmen, wie es etwa folgende Fälle zeigen:

Wir können uns z. B. denken, dass in dem Methyl zwei bestimmte Kohlenstoffäquivalente mit einander verbunden sind und in dem Aethylhydrür zwei andere, z. B.

| Methyl | Aethylhydrür |
|---|---|
| a b c d | a b c d |
| CCCCHHH | CCCCHHH |
| HHHCCCC | HHHCCCC |
| d c b a | a b c d |

Der Unterschied des Aldehyds von dem Aethylenoxyd lässt sich einmal in gleicher Weise erklären, dann lässt sich aber auch annehmen, dass in dem Aldehyd der Sauerstoff mit 2 anderen Kohlenstoffäquivalenten verbunden ist, als in dem Aethylenoxyd, ja es wäre sogar möglich, dass nur ein Aeq. Sauerstoff im Aldehyd mit einem andern Kohlenstoffäquivalent wie in dem Aethylenoxyd in Verbindung wäre, während das andere Aeq. sich in beiden Verbindungen mit einem übereinstimmenden Kohlenstoffäquivalent vereinigt hätte und dass, wenn Aethylenoxyd in Aldehyd übergeht, nur ein doppelter Austausch zwischen zwei Kohlenstoffäquivalenten und einem Sauerstoff- und einem Wasserstoffäquivalent stattfände. Das nachfolgende Schema giebt eine ungefähre Vorstellung von dem letzterwähnten Vorgang.

| Aethylenoxyd | Aldehyd. |
|---|---|
| a b c d | a b c d |
| CCCCHOO | CCCC OOH |
| HHHCCCC | HHHCCCC |
| a b c d | a b c d |

Der Wasserstoff, welcher mit dem Aeq. b des untenstehenden Kohlenstoffatoms verbunden war, hat sich gegen das Sauerstoffäq. das mit dem Kohlenstoffäq. d verbunden war, ausgetauscht.

Für die Substitutionsproducte würden wir den Situationsplan der Muttersubstanz für eine Reihe aufeinander folgender Substitu-

tionen beibehalten.[1]) Ich verweise in dieser Beziehung auf die Beispiele, welche ich in dieser Ztsch. V, 220 gegeben habe.

Wenn man will, so kann man mit Zuhülfenahme der in der Geometrie gebrauchten Ausdrücke *gleich*, *ähnlich* und *congruent* folgende Fälle unterscheiden.

*Gleiche* Zusammensetzung ist nur übereinstimmende analytische Zusammensetzung.

*Aehnliche* Zusammensetzung kommt bei Substitutionsproducten vor, indem man die Aequivalente der eingetretenen Körper sich mit denselben Aequivalenten verbunden denkt, mit welchen die ausgetretenen verbunden waren.

*Congruente* Zusammensetzung kommt nur bei identischen Körpern vor, indem man sich denkt, dass übereinstimmende Aequivalente nach gleichem Situationsplan mit einander verbunden sind.

Man kann diese Situationspläne auch als topographische Lage[2]) der Aequivalente zu einander bezeichnen und vollständig absehen von der Lage der Atome im Raume. Und indem man verschiedene topographische Situationen auf einen bestimmten Situationsplan bezieht, kann man auch von relativer Constitution sprechen.

---

1) Wenn wir nicht einen sichtbaren Grund zu der Annahme haben, dass die Verbindungsweise der nicht substituirten Aequivalente eine andere geworden ist.

2) Butlerow bespricht S. 504 in dieser Ztschr. VI den Ausdruck „topographische Lagerung der Atome." Ich erinnere mich nicht, jemals von „topographischer Lagerung der Atome" geredet zu haben, aber da Butlerow diesen Ausdruck in Anführungszeichen einschliesst, so muss er ihn irgend wo gedruckt gefunden haben. (Es könnte freilich sein, da Butlerow kein Citat angiebt, dass auch ein anderer Chemiker diesen Ausdruck gebraucht hätte.) Sollte ich ihn trotzdem irgend wo gebraucht haben, so geschah es nur aus Nachlässigkeit; denn ich habe damit gemeint topographische Situation der Aequivalente. Jedenfalls geht aus dem, was ich S. 221, in derselben Abhandlung (diese Ztschr V) in welcher ich meines Wissens diesen Ausdruck zuerst gebrauchte, deutlich genug hervor, dass ich damit nicht die Lagerung der Atome im Raume gemeint habe. Es heisst dort: „Es wird Niemand auf den Gedanken kommen, dass ich durch diese Formeln die wirkliche Lagerung der Bestandtheile anzugeben die Absicht habe. Doch will ich bemerken, dass es meine entschiedene Absicht ist, damit eine topographische Analogie der Derivate mit der Muttersubstanz auszudrücken und zu

Die Annahme eines Unterschieds in der Anziehungsstärke der einzelnen Aequivalente eines polyaffinen Atoms ist, bei Licht betrachtet, nur eine mit den Thatsachen vereinbare weitere Ausführung der Annahme, dass die verschiedenen Elemente verschieden grosse oder starke Verwandtschaft zu einander haben. Wenn ich sage, das Chlor treibt aus Calciumoxyd den Sauerstoff aus, weil es grössere Verwandtschaft zum Calcium hat als der Sauerstoff, so ist das ungefähr gerade so, als wenn ich sage, bei Einwirkung von Kohlenstoff auf Kohlensäure findet deshalb Bildung von Kohlenoxyd statt, weil die Verwandtschaft von 2 bestimmten Aequivalenten des Kohlenstoffatoms zu den beiden Sauerstoffäquivalenten grösser ist, als die Verwandtschaft der 2 andern Aequi-

---

zeigen, dass wir mit blossen typischen Zersetzungsformeln nicht mehr ausreichen, sondern relative Constitutionsformeln zu gebrauchen genöthigt sind."

Butlerow hat, so scheint es mir, in vielen Stücken eine Anerkennung und weitere Anwendung der Ansichten, welche ich hier und da gelegentlich geäussert habe, durch seine Abhandlung geliefert. Was ich als topographische Situation bezeichnet habe, ist ungefähr gleichbedeutend mit dem was er chemische Beziehung nennt. So führe ich z. B. als Grund der Isomerie von Glycocoll und Glycolamid a. a. O. Folgendes an: „Weil die topographische Lage der in Qualität und Quantität übereinstimmenden Bestandtheile in dem ersteren mit Beibehaltung unseres Situationsplans diese

$$C_2\begin{cases}\Theta\\H_2\\NH_2\end{cases}\begin{cases}\Theta H\\ \\ \end{cases}$$

in dem zweiten diese ist:

$$C_2\begin{cases}\Theta\\H_2\\\Theta H\end{cases}\begin{cases}NH_2.\text{“}\\ \\ \end{cases}$$

Butlerow sagt S. 517 seiner Abhandlung: „Ebenso stellen die Formeln

$$\begin{cases}CH_2NH_2\\C\Theta,H\Theta\end{cases}\text{ Glycocoll und }\begin{matrix}C\Theta NH_2\\CH_2H\Theta\end{matrix}\text{ Glycolamid}$$

zwei verschiedene Substanzen vor, weil die chemische Beziehung der elementaren Atome zu einander nicht in beiden Molekülen gleich ist." Ausserdem verweise ich auf das was ich diese Ztschr. IV, 176 in der Anm. ferner V, 18 u. f., 232 u. f., 337 u. f. gesagt habe.

valente desselben Kohlenstoffatoms. In ähnlicher Weise lassen sich gewiss alle ungesättigten Verbindungen erklären.

Ich habe bisher fast nur von dem Unterschiede der Verwandtschaftsgrösse der Kohlenstoffäquivalente gesprochen. Aus einigen Bemerkungen geht aber hervor, dass ich in den Atomen aller polygenen Elemente einen Unterschied der Verwandtschaftsgrösse bei den einzelnen Aequivalenten voraussetze.

Demzufolge bin ich geneigt, anzunehmen, dass der Unterschied in der Function der beiden HΘ in der Glycolsäure aus Monochloressigsäure und ihrer Homologen nicht blos darin liegt, dass das nicht mit Wasserstoff verbundene Sauerstoffäquivalent mit zwei ungleichnamigen Kohlenstoffäquivalenten vereinigt ist, sondern dass auch der Unterschied mit dadurch bedingt ist, dass die nicht mit Wasserstoff verbundenen Sauerstoffäquivalente in beiden HΘ selbst verschiedene Verwandtschaftsgrössen z. B. für ein und dasselbe Kohlenstoffäquivalent besitzen.

Um es kurz auszudrücken, denke ich mir das eine HΘ, dessen H leicht durch Metalle vertreten wird als das HΘ, welches in der unterchlorigen Säure mit Chlor verbunden ist, und halte das andere HΘ für dasjenige, welches in dem Kalihydrat mit Kalium verbunden ist.[1])

Aehnlich wie es zwei verschiedene HΘ geben kann, giebt es vielleicht mehrere unter sich verschiedene $NH_2$, d. h. der Wasserstoff kann mit verschiedenen Paaren von Aequivalenten des Stickstoffs vereinigt sein. Ich denke mir z. B. im Harnstoff die

1) Es hat etwas sehr Wahrscheinliches für mich, anzunehmen, dass in dem Phenylalkohol und seinen Homologen (um mich kurz auszudrücken) das Radical HΘ aus der unterchlorigen Säure enthalten ist, dass deshalb diese Alkohole mehr sauren Charakter zeigen als viele andere, (der Kressylalkohol z. B mehr als der isomere Benzylalkohol) dass die nach der Reaction von Kolbe daraus entstehenden Säuren: Salicylsäure und Homologe leichter als die gewöhnliche Glycolsäure und ihre Homologen Salze mit 2 Aequivalenten Metall bilden. — Fast scheint es mir unzulässig, das doppelt kohlensaure Natron als Homologes des gewöhnlichen glycolsauren Natrons anzunehmen, weil wahrscheinlich das HΘ in dem ersteren dasselbe ist wie in der unterchlorigen Säure und das HΘ in dem letzteren dasselbe wie im Kalihydrat.

Verschiedenheit der Function der beiden $NH_2$ nicht allein dadurch bedingt, dass der Stickstoff mit 2 ungleichnamigen Kohlenstoffäquivalenten verbunden ist, sondern auch dadurch, dass die beiden $NH_2$ unter sich in der angedeuteten Weise verschieden sind.[1]

Aus dem bisher Gesagten geht nun hervor, dass meine Ansichten über Isomerie und Constitution auf folgenden Principien beruhen:

*Chemische Anziehung findet nur in oder nach Aequivalenten statt, diese sind für ein jedes Element immer constante Gewichtsmengen.*

*Chemische Processe treten in Folge der Unterschiede in der Affinitätsgrösse, d. h. in Folge verschieden starker Verwandtschaft der in Wechselwirkung tretenden Elemente zu einander ein.*

*Die Verschiedenheit in der Verwandtschaftsstärke und die davon abhängige verschiedene Function beschränkt sich nicht auf die Atome, sondern sie erstreckt sich bis auf die Aequivalente.*

*Bildung neuer chemischen Verbindungen beruht immer auf vollständiger oder theilweiser Zersetzung vorhandener, mit anderen Worten, alle chemischen Verbindungen werden durch Substitution oder doppelten Austausch gebildet.*

Bisher hat man nur bei solchen Reactionen einen doppelten Austausch angenommen, bei welchen durch Wechselwirkung zweier Moleküle zwei neue Moleküle entstanden. Ich nehme aber auch bei einer jeden Addition[2] und bei jedem Uebergang einer Substanz in eine isomere[3] Reaction durch doppelten Austausch an-

---

1) Wie ich schon in dieser Ztschr. V, 233 ausgesprochen, halte ich es nicht für gleichgültig, in welcher Reihenfolge 3 verschiedene Radicale 3 Wasserstoffäquivalente im Ammoniak substituiren. Dies scheint sich auch durch, meines Wissens noch nicht veröffentlichte Beobachtungen von Peter Griess zu bestätigen.

2) Ich muss consequenterweise die Hypothese machen, dass alle Additionen, welche nicht auf ein Zustandekommen durch doppelten Austausch zurückgeführt werden können, keine wahren chemischen Verbindungen, sondern nur physikalische Aneinanderlagerungen chemischer Moleküle sind.

3) Vgl. oben das Schema für den Uebergang von Aethylenoxyd in Aldehyd.

Wenn 1 Mol. Chlor auf Kohlenoxyd einwirkt und Phosgengas entsteht, so tauscht je 1 Atom Chlor das andere gegen 1 Aeq. Kohlenstoff aus.

Wenn sich ClH mit $NH_3$ verbindet, so tauscht das Chlor seinen Wasserstoff gegen 1 Aeq. N und ebenso der Wasserstoff sein Chlor gegen 1 Aeq. N aus.

Wenn Butlerow in seiner Abhandlung über die einfachsten Verbindungen der organischen Chemie auf S. 484 dieser Zeitschrift VI sagt:

„Die von Wanklyn entdeckte Bildungsweise der Essigsäure stellt keinen Fall des doppelten Austauschs vor und lässt darum nicht die Vereinigung von Carbonyl mit Methyl verfolgen; sie führt vielmehr nothwendigerweise zu der Annahme, dass die gesättigten Moleküle $CO_2$ und $CH_3Na$ im Momente der Reaction besondere Veränderungen erleiden. Es erfolgt hier namentlich die Verbindung von Natrium mit dem Sauerstoff der Kohlensäure und dadurch wird die gegenseitige Verbindung der Kohlenstoffatome, deren Affinität (1 Affinitätseinheit von jeder Seite) nun frei wird, ermöglicht.“

so erscheint mir der zweite Satz als ein Widerspruch des ersten. Die besonderen Veränderungen, welche Butlerow annimmt, sind in der That nichts anderes als doppelter Austausch gewisser Aequivalente. Wie folgendes Schema zeigt, ist diese Reaction ganz analog der, welche stattfindet zwischen Chlormethyl und Natriummethyl bei der Bildung des freien Methyls.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | a CO | a CO | | a CH | a CH |
| | b CO | b CO | | b CH | b CH |
| Kohlensäure | c CO | c COONa | ClMe | c CH | c CH + ClNa |
| | d CO | d C d C | | d CCl | d Cd C |
| | d CNa | c CH | | d CNa | c CH |
| | c CH | b CH | | c CH | b CH |
| Natriummethyl | b CH | a CH | NaMe | b CH | a CH |
| | a CH | | | a CH | |
| | | Essigsaures Natron | | | freies Methyl. |

Der einzige Unterschied, welchen man angeben kann, ist der, dass in dem ersten Falle das gebildete ONa nicht austreten kann, weil das darin mit Natrium verbundene Sauerstoffäquivalent sich in atomer Verbindung mit einem zweiten Sauerstoffäquivalent befin-

det. Wäre das Chlor in dem Chlormethyl ebenfalls in atomer Verbindung mit einem Wasserstoffäquivalent, so würde eine Verbindung von ∾ Zusammensetzung entstehen wie das essigsaure Natron, da aber eine solche atome Verbindung zwischen Cl und H nicht existirt, so tritt dass ClNa aus der Verbindung aus. Wenn man nun die Bildung von Methyl für einen doppelten Austausch gewisser Aequivalente erklärt, so muss man consequentermassen auch die Bildung des essigsauren Natrons als einen doppelten Austausch gewisser Aequivalente ansehen.

Hier ist auch der Punkt, wo die Anschauung von Kolbe mit der meinigen zusammentrifft, wo sich aber auch die erstere in ihrer bisherigen Form von der meinigen unterscheidet.

Kolbe denkt sich wie ich die Bildung der Essigsäure aus Kohlensäure und Methylnatrium als eine Substitution von 1 Aeq. Sauerstoff in der Kohlensäure durch Methyl. Kolbe betrachtete aber die Sauerstoffäquivalente als Atome und es war deshalb für ihn die Bildung des essigsauren Natrons ganz analog mit der des freien Radicals Methyl. Die Verbindung von 1 Aeq. Sauerstoff mit 1 Aeq. Na (ONa) trat gewissermassen wie in der letzteren Reaction das ClNa, aus, sie trat aber in Folge der Verwandtschaft von Metalloxyden zur wasserfreien Essigsäure mit dieser wieder in Verbindung. Ich denke mir dagegen, wie viele andere Chemiker immer zwei Aequivalente Sauerstoff in atomer Verbindung mit einander und halte es für unmöglich, dass 1 Aequivalent Sauerstoff unter Austritt substituirt werden kann. Ich will weiter darauf aufmerksam machen, dass ich nach oben gemachten Auseinandersetzungen die Existenz verschiedener Essigsäuren[1]) für möglich halte, je nachdem sich die topographische Situation der Aequivalente anders gestaltet, als ich sie in dem obigen Situationsplan in der gewöhnlichen Essigsäure angenommen habe. Es ergiebt sich hieraus und aus Obigem eigentlich von selbst, wie nach meiner Anschauung die relative Constitution der Glycolsäure aus Mono-

1) Die von Church (diese Ztschr. VI, 426) erhaltene Säure von gleicher analytischen Zusammensetzung mit der Essigsäure scheint eine Stütze hierfür zu liefern.

chloressigsäure aufzufassen ist[1]) und dass ebenso wie mehrere Essigsäuren möglich sind, auch mehrere Glycolsäuren existiren können, ja ich möchte sogar vermuthen, dass noch eine grössere Anzahl isomerer Glycolsäuren als Essigsäuren gebildet werden können, je nachdem die zwei verschiedenen Sauerstoffäquivalente, das einemal mit Kohlenstoff, das anderemal mit Wasserstoff vereinigt sind. Es ist zugleich ersichtlich, dass die Ansicht, welche ich in dieser Ztschr. VI S. 93 über die relative Constitution der Milchsäure für möglich hielt, nicht zulässig ist für die mit der Glycolsäure aus Monochloressigsäure homologe Milchsäure, wenn die Monochloressigsäure aus der Essigsäure so entsteht, dass an die Stelle von 1 Aeq. H im Methyl 1 Aeq. Chlor tritt und, dieses wieder beim Uebergang in Glycolsäure durch HΘ aus dem Kalihydrat vertreten wird. Ist in der Essigsäure Methyl, so ist in der Monochloressigsäure ein Monochlormethyl und in der Glycolsäure ein Monohydroxymethyl enthalten, gerade so wie es Kolbe annimmt. Hiernach kann die homologe Milchsäure nicht das Oxydhydrat eines Aethyls minus Wasserstoff, sondern sie muss ein Monohydroxyäthyl enthalten. Wäre (Aethyl—Wasserstoff)oxydhydrat darin, so müsste wohl das HΘ derselben bei der Einwirkung von JH durch Jod und nicht wie Lautemann gezeigt hat, durch Wasserstoff substituirt werden, ebenso müsste, wenn in der Glycolsäure aus Monochloressigsäure (Methyl—Wasserstoff)oxydhydrat enthalten wäre, durch ClH daraus wieder Monochloressigsäure entstehen. Bei einem Versuch, den ich in diesem Sinne angestellt habe, blieb die Glycolsäure unangegriffen.[2])

Ich bin aber überzeugt, dass man, wenn man den richtigen Weg zu ihrer Bildung findet, eine isomere Milchsäure darstellen kann, in welcher Alkohol eines Aethyls — H enthalten ist.[3]) (Nicht zu verwechseln mit der Methoxacetsäure oder Methylglycolsäure.)

---

1) Vgl. auch diese Zeitschr. V, S 218 u f.

2) Es ist nicht unmöglich, dass die von E. Drechsel (Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 150) dargestellte Glycolsäure (Methyl — H) Oxydhydrat enthält und mit Jodwasserstoff ein Isomeres der Jodessigsäure und mit Chlorwasserstoff ein Isomeres der Chloressigsäure liefert.

3) Beilstein hat aus Glycerinsäure mit Jodwasserstoff eine Jodpropionsäure dargestellt Man könnte denken, diese entspreche einer Milchsäure,

Bekanntlich lassen sich die sog. mehratomigen Säuren aus den sog. mehratomigen Alkoholen darstellen. Man denkt sich gewöhnlich die Bildung so, dass an die Stelle von 2 At. Wasserstoff in dem Alkoholradical 1 Atom Sauerstoff tritt. Ich glaube, man muss noch eine weitere Veränderung annehmen, die nämlich, dass einmal das Radical HΘ in das isomere umgewandelt wird. Wenn es in dem Alkohol das Radical aus dem KHΘ war, so wird es beim Uebergang in die Säure in das Radical des ClHΘ umgesetzt.

Was die mehratomigen Alkohole selbst anlangt, so behauptet man gewöhnlich, dass alle HΘ darin ganz identisch fungiren. Dies mag bis zu einem gewissen Grade zugegeben sein, wenn bloss der Wasserstoff durch Reagentien angegriffen und substituirt wird, es ist aber ein sichtlicher Unterschied in der Function, wenn das ganze Radical weggenommen wird. Wir finden dann, wie ich es zuerst bei dem Glycerin gezeigt habe, dass sich wenigstens gegen Jodwasserstoff ein Radical HΘ anders verhält, als die übrigen. Das eine wird durch Jod, alle anderen durch H ersetzt. Es wird hierbei ein Jodür gebildet, das nicht identisch ist mit dem Jodür des einatomigen Alkohols von gleichem Kohlenstoffgehalt und es scheint mir jetzt, als wenn die mehratomigen Alkohole, wenigstens die in der Natur vorkommenden, nicht in der einfachen Beziehung ständen zu den einatomigen Gährungsalkoholen, wie ich es früher, diese Zeitschr. IV, 202, vermuthet habe. Es scheint vielmehr, als wenn das Kohlenstoffäquivalent, welches in dem Methyl-

---

wie ich sie hier im Auge habe, ich glaube aber, dass diese Jodpropionsäure, welche mit Bleioxyd und Wasser in Acrylsäure übergeht, in ganz naher Beziehung steht zu dem Propyljodür, welches ich aus dem Glycerin erhalten habe. In diesem Jodür denke man sich 2 Wasserstoffäquivalente durch 1 Atom Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff durch HΘ vertreten, so hat man die Jodpropionsäure Beilsteins, die aus einem Glycerin erhalten wurde, in dem ebenfalls $H_2$ vetreten war durch Θ und ein HΘ aus dem ClHΘ enthalten war. Vielleicht lässt sich hieraus weiter der Schluss ziehen, dass der Alkohol, welchen Faraday, Hennel und zuletzt Berthelot (vgl. diese Ztschr. VI 549) aus dem Aethylen erhalten hat, nicht vollkommen identisch ist mit dem Gährungsweingeist, und dass ebenso Berthelot's Jodür aus Aethylen und Jodwasserstoff nicht congruent ist mit Aethyljodür aus Gährungsweingeist.

jodür mit Jod oder in den Gährungsalkoholen mit $H\Theta$ verbunden ist in keinem Atome Kohlenstoff der natürlich vorkommenden mehratomigen Alkohole zur Wirkung auf Aequivalente anderer Elemente disponibel, sondern durch Kohlenstoffäquivalente gebunden wäre. Es scheint ferner, als wenn dann in jedem Kohlenstoffatom nur 1 Aeq. zur Aufnahme von $H\Theta$ geeignet wäre und als wenn 1 Atom Kohlenstoff darin vorkäme, welches das $H\Theta$ mit einem anderen Aequivalent verbunden enthielte, wie alle übrigen. Dieses letztere scheint ausser diesem $H\Theta$ noch 1 Atom Wasserstoff zu enthalten, das bei Einwirkung von Oxydationsmitteln sammt dem mit dem Sauerstoff verbundenen Wasserstoff entzogen wird und so Veranlassung zur Bildung eines Ketons giebt. Das Keton, das so aus dem Mannit gebildet wird, scheint Traubenzucker oder wenigstens Mannitose zu sein. [1]) Aus dem Glycerin wird man jedenfalls auch ein Keton von der Zusammensetzung $\mathrm{C}_3H_6\Theta_3$ erhalten. [2])

Wie wenig die verschiedenen Varietäten der typischen Betrachtungsweise, welche bekanntlich die Unterschiede in der Verwandtschaftsstärke der Aequivalente unberücksichtigt lassen, geeignet sind, eine Erklärung vieler bekannten Isomerien zu geben, das haben schon manche Typiker selbst ausgesprochen und wie schwankend oft die Begriffe sind, welche die Typiker täglich gebrauchen, davon können wir uns im Folgenden überzeugen:

Wislicenus [3]) hat vor einiger Zeit eine Abhandlung: „Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen" veröffent-

1) Ich halte Mannitose und Traubenzucker für chemisch identisch und glaube, dass die Fähigkeit des natürlichen Traubenzuckers die Polarisationsebene zu drehen von rein physikalischen Verhältnissen abhängt.

2) (Vgl. Chem. Centralbl. 1863, S. 838) Ich will hier die Bemerkung nicht unterlassen, dass ich den Propylalkohol, welchen ich aus Glycerin dargestellt habe, für identisch halte mit dem, welchen Berthelot aus dem Propylen und Friedel aus dem Aceton erhalten hat, (vielleicht ist er auch identisch mit einem von den beiden, welche Linnemann aus Acrolein und mit dem, welchen Butlerow bei Gelegenheit der Einwirkung von Phosgengas auf Zinkmethyl erhalten hat).

3) Ann. Chem. Pharm. CXXV, 41. Dieses Citat ist aus Versehen, diese Ztschr. VI, 83, wo ein Auszug der Originalabhandlung gegeben wurde, vergessen worden.

licht, in welcher er sich mit der Kolbe'schen rationellen Formel der Milchsäure nicht einverstanden erklärt. Ich habe dazu auf S. 90 dieser Zeitschr. VI unter anderen die Bemerkung gemacht, dass ich nicht einsehe, was die Anschauungsweise von Wislicenus vor der von Kolbe voraus habe, oder sogar, was sie von ihr unterscheide, dass ich eigentlich nur einen Unterschied in der Schreibweise und Benennungsweise finde. Darauf antwortet nun Wislicenus am Schluss einer ausführlichen Abhandlung desselben Titels (Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 1—67), dass er hoffe, nunmehr dargethan zu haben, dass sich seine Anschauungsweise von der Kolbe'schen unterscheide. Das Thatsächliche aus dieser Abhandlung ist in dieser Ztschr. VI S. 577 mitgetheilt. Sehen wir nun, ob in der That aus den jüngsten Untersuchungen von Wislicenus und den daran geknüpften theoretischen Betrachtungen ein Unterschied abgeleitet werden kann.

Wislicenus denkt sich die Milchsäure als Propionsäure, in welcher an der Stelle des Aethyls das unvollkommene Molekül $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ enthalten ist, Kolbe denkt sie sich ebenfalls als Propionsäure, in welcher statt des Aethyls das Radical $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.$ enthalten ist.

Formel von Wislicenus Formel von Kolbe.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\C\Theta\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$$

Wislicenus findet nun in der Formel von Kolbe den Mangel, dass sie die Beziehung der Milchsäure zum Aldehyd nicht deutlich erkennen lasse. Er meint, dass nach der Kolbe'schen Formel des Aldehyds:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$

bei der Synthese der Milchsäure aus dem Aldehyd,[1]) wobei dieser durch Aufnahme von H in Oxyäthyl übergehe, eine totale

1) Vgl. diese Ztschr. VI 582.

Umlagerung des Sauerstoffs stattfinden müsste, und drückt dies durch folgende Gleichung aus:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2] + H = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ HO_2 \end{matrix}\right\} C_2 \text{ (Oxyäthyl).}$$

Und dieser Vorgang scheint ihm von so complicirter Natur zu sein, dass man eine einfachere Ansicht, wenn sie gefunden werden könnte, vorziehen sollte. Seiner Meinung nach liegt dieselbe (die einfachere Ansicht) in der Annahme, dass der Aldehyd überhaupt nicht Acetylwasserstoff, sondern das Oxyd des Aethylidens ist. Er sagt: „Lieben[1]) hat aus dem Bedürfnisse nach einer für alle Metamorphosen des Aldehyds passenden rationellen Formel desselben den Ausdruck:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3''' \\ H \\ \Theta'' \end{matrix}\right\}$$

vorgeschlagen, den man auch

$$\left(\begin{matrix} C_2H_3''' \\ H \end{matrix}\right)''\Theta$$

schreiben oder in

$$\left(\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C'''' \\ CH_3 \end{matrix}\right)''' \\ H \end{matrix}\right)''\Theta$$

auflösen könnte. In der That scheinen mir darin alle Beziehungen des Aldehyds gleichmässig deutlich ausgesprochen zu sein. [2])

1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 114; diese Zeitschr. IV, 332.

2) Mir scheinen die Reactionen, bei welchen $C_2H_3$ als monaffines Radical wirkt, in dieser Formel nicht berücksichtigt zu sein, trotzdem dass Lieben selbst in seiner Abhandlung einfach erklärt, das Radical $C_2H_3$ könne wie $C_3H_5$ manchmal als 3atomiges, manchmal als einatomiges wirken. Ich glaube, man muss dem monaffinen $C_2H_3$ eine andere Constitution zuschreiben als dem triaffinen. Als wahrscheinlichste kommt mir die Vereinigung von 2 Aeq. des einen Kohlenstoffatoms mit 2 Aeq. des andern vor. Wollte man annehmen, es blieben einfach 2 Aeq. Kohlenstoff unthätig, indem sich z. B. bei der Bildung des Chloraceeins Cl und H von ihnen lostrennten und zu Salzsäure verbänden, weil die Verwandtschaft dieser beiden zu einander grösser sei als zu den Kohlenstoffäquivalenten, so wäre nicht einzusehen, warum nicht derselbe Fall bei dem Aethylidenchlorür stattfindet.

Das Sauerstoffatom wird hier extraradical gedacht und es kann so bei allen Umwandlungen, durch welche es nicht überhaupt eliminirt wird seine Stelle behalten. Dass es dieses Sauerstoffatom gerade sei, welches sich bei der Oxydation zu Essigsäure im Carbonyl vorfindet, ist ja eine durchaus unbewiesene Annahme.“ — Man muss zunächst fragen, ob die von Kolbe, die von Lieben und die von Wislicenus für den Aldehyd aufgestellten Formeln in der That auch verschiedene Betrachtungsweisen ausdrücken. Ich bin der Meinung, die Formeln drücken alle dasselbe aus: sie sagen, dass zwei Atome Kohlenstoff mit einander so verbunden sind, dass 1 Aeq. des einen Atoms mit 1 Aeq. des andern Atoms vereinigt ist, dass ferner mit 4 von den 6 noch für die Wirkung auf andere Körper disponiblen Aequivalenten Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff, von denen eins Reagentien gegenüber eine andere Rolle spielt, als die 3 anderen, und mit den beiden übrigen 1 Atom Sauerstoff verbunden ist:

| Kolbe | Lieben | Wislicenus |
|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ H' \end{matrix}\right\}[C\Theta]''$ | $\left.\begin{matrix} C_2H_3{}''' \\ H' \\ \Theta'' \end{matrix}\right\}$ | $\left(\begin{matrix} C_2H_3{}''' \\ H' \end{matrix}\right)\Theta''$ und $\left(\begin{matrix} C'''' \\ CH_3{}' \\ H' \end{matrix}\right)\Theta''$. |

Wenn in der Anschauungsweise der Zusammensetzung des Aldehyds nach Kolbe und nach Lieben ein Unterschied sein soll so muss man annehmen, dass Kolbe sich den Sauerstoff in dem Aldehyd mit zwei anderen Aequivalenten Kohlenstoff verbunden denkt, als Lieben, sonst ist kein Unterschied. Ob ich den Sauerstoff intraradical schreibe oder extraradical, d. h. in die Klammer oder ausserhalb der Klammer, oder um mich typisch auszudrücken ob ich den Aldehyd nach dem Wasserstofftypus oder dem Wassertypus zusammengesetzt betrachte, ist vollkommen gleichgültig, sobald ich nur annehme, dass der Sauerstoff mit seinen 2 Aeq. an 2 Kohlenstoffäquivalente gebunden ist.

Ebenso ist mit der Formel von Lieben keineswegs ausgeschlossen, dass der Aldehyd Acetylwasserstoff ist. Die von der gewöhnlichen verschiedene Reihenfolge der Buchstaben soll ja nicht angeben, dass der Sauerstoff in diesem Fall mit anderen Kohlenstoffäquivalenten verbunden sei als in jenem.

Weiter muss man sehen, ob die Ansicht von Wislicenus, dass nach seiner Aldehydformel der Sauerstoff bei den verschiedenen Metamorphosen des Aldehyds, speciell bei der Synthese der Milchsäure seine Stellung beibehalten könne, während nach der Kolbe'schen Formel eine totale Umlagerung stattfinden müsse, richtig ist.

Nach der Ansicht von Wislicenus verhält sich das Gemisch von Aldehyd und Blausäure der Salzsäure gegenüber als Aethylidenmonohydratcyanür.

$$\left.\begin{array}{r} CN \\ \left.\begin{array}{r} C_2H_4 \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array}\right)$$

In dieser Verbindung ist doch wohl nach dieser Ansicht kein unveränderter Aldehyd mehr enthalten, sonst würde sie eine physikalische Aneinanderlagerung von Blausäure und Aldehyd darstellen. Sie lässt sich vielmehr nur betrachten als eine Verbindung, in welcher der Sauerstoff mit 1 Aeq. an Wasserstoff mit dem anderen Aeq. an Kohlenstoff gebunden ist. Hat der Sauerstoff also seine Stellung beibehalten? Gewiss nicht; denn vorher waren beide Aequivalente desselben mit Kohlenstoff verbunden. Oder was versteht Wislicenus hier unter Stellung? Das einzig Uebereinstimmende ist, dass der Sauerstoff in beiden Formeln hinter der Klammer steht. Wislicenus kann doch nicht wohl das Gleichbleiben der Stellung in dieser Beziehung meinen.

Nach der Kolbe'schen Formel des Aldehyds ist, wie wir oben gesehen haben, keine bedeutendere Umlagerung des Sauerstoffs vorgekommen, als nach der von Wislicenus, es findet in der That in beiden Fällen dieselbe Umlagerung statt. [1])

1) Man könnte es eher noch für möglich halten, Kolbe denke sich, dass der Sauerstoff im Aldehyd bei der von Wislicenus ausgeführten Synthese der Milchsäure seine Vereinigungsstelle mit 2 bestimmten Aequivalenten Kohlenstoff beibehalte, und dass die Bildung der Milchsäure in folgender Weise von Statten gehe:

Es bilde sich zuerst Ameisensäure $H\Theta CH\Theta$, diese werde durch den Aldehyd reducirt, indem ihr 1 Atom Sauerstoff entzogen und das $H\Theta$ des $ClH\Theta$ in das des $KH\Theta$ umgewandelt wird. Es restire $(H\Theta'CH''')''$, die-

Wislicenus scheint den Unterschied der Kolbe'schen von seiner Anschauungsweise wesentlich in der Annahme eines *Radicals* HΘ zu suchen. Er sagt auf S. 371 seiner letzten Abhandlung: „Wenn Kolbe die Milchsäure als Oxypropionsäure, d. h. Propionsäure, in welcher das dem Carbonyl verbundene Aethyl durch Oxyäthyl (Aethyl, in welchem anstatt eines Atoms Wasserstoff Wasserstoffhyperoxyd oder ein diesem isomerer Körper sich befindet) vertreten ist, ansieht:

$$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right).[C_2O_2].O,$$

so muss dem von Wurtz und Friedel [1]) durch die Einwirkung von Kalium auf Milchsäureäther dargestellten Körper die Formel:

$$(C_4H_5)O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\KO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O,$$

der von mir [2]) entdeckten, vorläufig „Dinatriumlactat" genannten Verbindung der Ausdruck

$$NaO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\NaO_2\end{matrix}\right)[C_2O_2],O$$

---

es verbinde sich kraft seiner beiden Affinitäten mit den beiden Affinitäten Kohlenstoff, welche im Aldehyd mit einander verbunden sind, und die Milchsäure würde dann die Formel:

ƇH₃
ƇH,HΘ
ƇΘΘH

erhalten.

Diese Annahme scheint vor der Hand nicht zulässig zu sein, weil bei der Reaction von Wislicenus viel Aldehyd neben viel Ameisensäure erhalten blieb, aber es liesse sich doch denken, dass bei dem Conflict der verschiedenen hier in Betracht kommenden Verwandtschaftsgrössen an gewissen Stellen der Flüssigkeit Salzsäure, Blausäure und Aldehyd zu gleicher Zeit auf Wasser wirkend sich ausser der Bildung von Ammoniak so in seine Bestandtheile getheilt hätten, wie es die Formel angiebt.

Es lässt sich aus der Formel Kolbe's für die Milchsäure resp. aus seiner Interpretation derselben entnehmen, dass er sich den Vorgang nicht so denkt, wie ich es als möglich hinstellte, sondern annimmt, dass der Wasserstoff der Ameisensäure durch Oxyäthyl substituirt werde.

1) Diese Zeitschr. IV, 408.

2) Ibid. VI, 88.

ertheilt werden. Dagegen indessen ist Einiges einzuwenden. Kon auch dem Natriumsuperoxyd vielleicht in der That die Forn $NaO_2$ zu. so kennen wir doch kein Superoxyd des Kaliums ' dieser Zusammensetzung. Letzteres ist vielmehr immer als E angesehen worden, bis ganz neuerlich Harcourt [1]) es für $KO_4$ klärte. Es müsste also der Körper $KO_2$ in dem Kaliu milchsäureäther ein bisher noch nicht beobachtet Radical sein: damit aber ist die Annahme desselb eine rein hypothetische, welche wenn sie umgangen wer kann, auch umgangen werden sollte, vorausgesetzt, dass sie ni durch experimentelle Beweise anderer Art gestützt wird."

Hier scheint mir eine sehr schwache Seite der Typentheo die Inconsequenz, in der sie sehr stark ist, zu Tag zu treten.

Die Typentheorie erklärt zwar alle Atomgruppen für Radic die bei irgend welchen chemischen Reactionen als unangegriff Reste aus einer Verbindung in eine andere übergeführt wer können, sie subtrahirt aber immer nur von einer Seite. So ne sie in der organischen Chemie die kohlenstoffhaltigen Re Radicale, die mit diesen verbundenen sauerstoff- oder stickstoffh tigen Reste bezeichnet sie dagegen als typische Theile der V bindungen oder gar als extraradicale Bestandtheile.

Der Propylalkohol gehört nach typischer Betrachtungswe dem Wassertypus an und enthält das Radical $C_3H_7$, Propyl, n schreibt ihn

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

Wenn Chlorwasserstoff auf denselben einwirkt und Prop chlorür $C_3H_7Cl$ und Wasser gebildet wird, so sagt der Typil bei dieser Reaction ist nur die Wasserseite der Verbindung an griffen worden und die Kohlenstoffseite $C_3H_7$ blieb unangegriff Wenn man die Producte der Reaction mit den reagirenden S stanzen vergleicht, so kann man sich mit gleicher Inconsequ auf die Kohlenstoffseite stellen und behaupten, nur diese sei angeg

1) Diese Ztschr. IV, 665.

fen worden, während die Sauerstoffseite ΘH unangegriffen geblieben.

Will man sich aber der Inconsequenz der Typiker nicht schuldig machen, so muss man in dem Propylalkohol entweder zwei Radicale, ein kohlenstoffhaltiges und ein sauerstoffhaltiges, annehmen, wie ich es diese Zeitschr. IV, 362 gethan habe, indem ich die Formel:

$$\overset{(8\ \mathrm{VII})'}{C_3H_7}\ \overset{(2\ \mathrm{I})'}{\Theta H}$$

gebrauchte, oder man muss statt dessen 2 typische Theile annehmen, wie ich dies in der Formel

$$C_C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

für den Weingeist, diese Ztschr. IV, 18 versucht habe.

Da alle diese Formeln, ob man sie consequent oder inconsequent in Radicale und typische Theile zerlegt, das Uebereinstimmende ausdrücken, dass eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen mit Kohlenstoffäquivalenten, Ein Wasserstoffatom aber mit einem Sauerstoffäquivalent verbunden ist, so ist zunächst klar, dass HΘ ebensowenig etwas anderes bedeutet als $H\}\Theta$, wie $C_2H_5$ etwas anderes bedeutet als

$$C_C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

und es ist deshalb nicht einzusehen, warum sich das mit dem Sauerstoff verbundene Wasserstoffatom gegen Na oder K weniger leicht austauschen soll, wenn man es im Radical HΘ, als wenn man es im typischen Theil $H\}\Theta$ schreibt, warum also ein Radical KΘ nicht ebenso gut in einer chemischen Verbindung angenommen werden kann, wie ein typischer Theil $K\}\Theta$. Ob das Kaliumhyperoxyd $KO_3$ oder $KO_4$ zusammengesetztzt ist: das Radical KΘ

ist darum nicht reiner hypothetisch, als alle die Reste, welche die Typentheorie als Radicale annimmt.[1])

Ich will übrigens nicht unterlassen, Wislicenus an die Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel zu erinnern. Können nicht, wie es 5 verschiedene Kaliumschwefelstufen giebt, auch verschiedene Kaliumsauerstoffstufen und darunter eine $K_2\Theta_2$ existiren, ferner: haben wir nicht in dem $\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Theta$ eine Verbindung von K mit dem Radical KΘ? Wenn wir auf dieselbe Cyan einwirken lassen, so bekommen wir Cy an die Stelle von K und an die Stelle von KΘ auch Cyan. Spielt hier nicht KΘ die Rolle eines unangegriffenen Rests, eines ungesättigten Moleküls, eines Radicals?

Ich würde das Gesagte für genügend halten, um damit zu beweisen, dass die Anschauungsweise von Wislicenus nichts vor der von Kolbe voraus hat, ja sogar sich nicht von ihr unterscheidet,[2]) wenn nicht Wislicenus mit vollem Rechte S. 67 a. a O. die Bemerkung machte:

---

1) Wenn Wislicenus S. 65 seiner letzten Abhandlung sagt: „Ich gehe so weit, zu behaupten, dass alle zusammengesetzten Radicale ungesättigte Moleküle sind", so wird er es nach dem Obigen als consequent anerkennen müssen, dass ich noch weiter gehe als er, und behaupte, alle ungesättigten Moleküle können als Radicale wirken.

2) Kolbe's Formel ist sogar ganz übereinstimmend mit der Wislicenus'schen, sobald man für beide die Annahme macht, dass zwei Aequivalente Sauerstoff einerseits, und 4 Aeq. Kohlenstoff (= 4 . 3 oder 2 . 6) andererseits, in atomer Verbindung mit einander sind und dann noch die gewünschten Klammern anbringt!

| Wislicenus | Kolbe |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\C\Theta\\H\end{matrix}\right)\Theta$ | $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\H\Theta\end{matrix}\right\}[C\Theta]H\Theta$ |
| oder | oder |
| $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}C\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right)$ | $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}C\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right)$ |

„Wenn man zwei Anschauungsweisen für identisch erklären, den Unterschied derselben nur in der „„Schreibweise und Benennungsweise““ finden will, so muss man sicher jede streng in dem Sinne dessen, der sie ausgesprochen hat, nehmen. Er macht darauf aufmerksam, dass Kolbe das Radical $H\Theta$ für einen ganz besonderen Körper: „entweder Wasserstoffhyperoxyd oder eine isomere Substanz“ halte und fügt hinzu: „Dadurch wird auch das Radical Oxyäthyl zu einem ganz besonderen, es wird in ihm gewissermassen eine *neue Art* von Alkoholradicalen entdeckt.“ Ich muss deshalb auch noch hierauf Rücksicht nehmen: Das Radical $H\Theta$ steht jedenfalls zum Wasserstoffhyperoxyd $\left.\begin{matrix}H\Theta\\H\Theta\end{matrix}\right\}$ oder einem Isomeren desselben ganz in derselben Beziehung wie $C_2H_5$ zu $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$. Wenn man nun $C_2H_5$ die Hälfte von $C_4H_{10}$ als ungesättigtes Molekül oder Radical Aethyl bezeichnet, so kann man mit demselben Recht $H\Theta$, die Hälfte von $H_2\Theta_2$ als ungesättigtes Molekül oder Radical Wasserstoffhyperoxyd beziehungsweise ein Isomeres desselben betrachten.

Was die Entdeckung einer *neuen* Art von Alkoholradicalen betrifft, welche Wislicenus Kolbe zuschreibt, so möchte ich fragen, ob Wislicenus in seinem

$$\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'$$

nicht ebenfalls ein neues Radical entdeckt hat, das einen extraradical-intraradicalen typischen Theil enthält? Das ist meines Erachtens ein complicirterer Zustand als der des Kolbe'schen Radicals

$$C_2\begin{matrix}H_4\\H\Theta\end{matrix},$$

das doch nur ein intraradicales Radical enthält. Da der letztere Fall schon vielfach dagewesen ist (man denke nur an die gepaarten Radicale), dagegen der erstere Fall erst von Wislicenus angenommen worden ist, so bezieht sich seine Entdeckung jedenfalls eher auf eine *neue Art* von Radicalen, als die Kolbe's.

Zur weiteren Rechtfertigung meiner Behauptung, dass die beiden Anschauungsweisen von Kolbe und Wislicenus übereinstimmen,

will ich noch folgende Bemerkung des letzteren selbst, anführen, (Siehe S. 66 seiner Abhandlung): „Wenn Erlenmeyer behauptet, es sei gleichgültig, ob man das in der Milchsäure als monaffines Radical wirkende Molekül $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ oder mit Kolbe $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\H\Theta\end{matrix}\right)$ schreibe oder wohl auch $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\Theta\end{matrix}\right)$, so könnte ich mich damit einverstanden erklären, wenn man darin *consequent* [1]) verfahren, d. h. wenn man überhaupt den extraradicalen Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von $H\Theta$ mit den Radicalen verbunden schreiben will. Dann würde der Aethylalkohol zu Aethylwasserstoff, in welchem ein Wasserstoffatom durch $H\Theta$ substituirt ist:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\Theta\end{matrix}\right\}$$

Aethylwasserstoff Aethylalkohol,

In ähnlichem Verhältniss zu einander würden dann der Aldehyd und die Essigsäure stehen, sobald man nämlich den Aldehyd als Acetylwasserstoff auffasst:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\Theta\end{matrix}\right\}$$

Aldehyd Essigsäure."

In dieser Bemerkung scheint mir, wenn auch nicht direct ausgesprochen, doch deutlich genug eingeschlossen, das Zugeständniss zu liegen, dass die beiden Anschauungsweisen übereinstimmen und dass nur die Schreibweisen und Benennungsweisen verschieden sind.

So kommt es heutzutage in unserer Wissenschaft vor, dass man oft nur in einer Verschiedenheit der Form und Stellung der bei den Formeln gebrauchten Klammern einen Unterschied in der

---

1) Ich bemerke hierzu, dass die von mir seit 2 Jahren gebrauchten Formeln den Beweis liefern, dass ich *consequent* den sogenannten extraradicalen oder typischen Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von $H\Theta$ mit den Kohlenstoffradicalen, ja sogar mit den unorganischen Radicalen (diese Ztschr. IV, 660.) verbunden schreibe, dass ich es also schon vor den jetzigen Verhältnissen nicht für fraglich gehalten habe, ob dieses Verfahren zweckmässig ist. (Siehe die folgende Seite.)

Anschauungsweise zu suchen verleitet wird, das ist wenig erfreulich, noch weniger erfreulich scheint mir das Verhältniss, dass man oft zwei ganz verschiedene Substanzen durch eine identische Formel ausdrücken muss, die erst dann verstanden wird, wenn man sie in Worte übersetzt, z. B. Aethylenmilchsäure und Aethylidenmilchsäure. Am wenigsten erfreulich kommt mir aber das vor, dass man häufig mehr Kraft darauf verwendet einem Anderen eine Klammer abzuzwingen, oder eine aufzudrängen, als auf das Nachdenken über die Mittel zur Erklärung der Isomerien oder wenigstens zur Darstellung derselben in Formeln, die keiner Uebersetzung mehr bedürfen.

Wislicenus fügt seiner Bemerkung noch hinzu: „Dann aber gebraucht man nur den Typus Wasserstoff als Ausdruck aller Constitutionsverhältnisse. Es ist nur sehr fraglich, ob unter jetzigen Verhältnissen diese Vereinfachung zweckmässig ist. Diese Consequenzen hat aber weder Erlenmeyer[1]) noch Kolbe gezogen."

Was den Gebrauch des Typus Wasserstoff betrifft, so bin ich der Ansicht, dass wir ihn füglich entbehren können, ja, dass wir als Grundlage unserer Formeln gar keine Typen mehr nöthig haben, zumal da dieselben doch grossentheils nicht mehr im Sinne Gerhardts[2]) angewendet werden, sondern nur als Schemata für die Sättigungsfähigkeit der Radicale dienen und, mit dem Namen Typen belegt häufig für viel mehr gehalten werden, als sie sind.

Ich folge schon seit länger als zwei Jahren beim Unterricht in der organischen Chemie nicht mehr der üblichen typischen Betrachtungsweise. Ich handle die organischen Verbindungen nach zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab, indem ich das Verbindungsgesetz des Kohlenstoffs[3])

$$C_n A_{2n-2m}$$

---

1) Siehe die Anmerkung auf der vorhergehenden Seite.

2) Gerhardt sagt in seinem Traité IV, 588: „*Le type est donc l'unité pour tous les corps qui, comme lui sont susceptibles d'échanges semblables ou résultent d'échanges semblables.*

3) In meiner Abhandlung (diese Ztschr. V, 27) ist nach der Correctur beim Umbrechen des Satzes der Druckfehler $C_{2n}A_{n-2m}$ statt $C_nA_{2n-2m}$ eingelaufen, welchen ich hiermit berichtige.

obenan stelle und für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen m :
= 0 bis = n — 1 setze. Ich bekomme so z. B. für n =
A = H zuerst $C_6H_{14}$, dann $C_6H_{12}$, $C_6H_{10}$, $C_6H_8$, $C_6H_6$, $C_6H_4$,

Es wird nun untersucht, welche von diesen Verbin
existiren, welche Isomerien es darunter giebt, welch
vate davon dargestellt und nach Analogie noch darstellbar si
welche relative Constitution man für diese u
jene annehmen kann.[2])

Nicht die Frage, ob einfacher, doppelter, dreifacher,
Wasserstoff- oder Wassertypus, sondern genauestes Studi
vorhandenen Isomerien, Versuche, möglichst viele Isomerie
bestimmten analytischen Zusammensetzung zu erzeugen, Auf
von Hypothesen über die chemischen Isomerien beziehun
die chemischen Constitutionen und Prüfung derselben du
Experiment scheinen mir jetzt die nächsten Aufgaben der
schen Forschung zu sein.

---

## Prognose neuer Isomerien.

Von *Hermann Kolbe.*

Eingesandt am 21. Nov. 1868.

Vor mehreren Jahren habe ich, durch theoretische B
tungen geleitet, die Existenz einer neuen Classe alkoholartig
per voraus gesagt [1]), welche, mit den normalen Alkoholen
in Folge ihrer Zusammensetzungsweise eben so wenig, w
Glycole, als einfachste Oxydationsproducte Aldehyde und s

---

1) Lehrb. der org. Chemie, Bd. I, S. 761 u. 762. Ann. Chem. Pharm.
307.

2) Nach einem solchen Verfahren lässt sich nicht allein sehr ra
sicher ein Ueberblick über die Thatsachen der organischen Chemie
teln, weil die Analogien und genetischen Beziehungen klar heraustre
den Zusammenhang sichtbar machen, sondern es treten auch, wie
scheint, deutlicher als nach einer anderen Methode die Lücken in
Kenntnissen (besonders auch über die Isomerien) sowie die Mangelh
und Oberflächlichkeit vieler unserer Untersuchungen zu Tage. Der
wird dadurch gleich von vornherein davon entwöhnt *in verba ma*
schwören und dazu veranlasst, auf die Originalabhandlungen zurückz
überhaupt mit Kritik zu studiren und zu experimentiren

rende Säuren geben. Dahin gehören diejenigen Verbindungen, welche zu dem einfachsten Alkohol, dem Methyloxydhydrat: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO$ in ähnlicher Beziehung stehen wie die kohlenstoffreicheren eigentlichen Alkohole, aber nicht wie diese bloss eins der drei Wasserstoffatome des Methyls, sondern zwei oder alle drei durch Alkoholradicale substituirt enthalten, und deren Radicale daher zu dem Methyl in gleichem Verhältnisse stehen, wie das Diäthylamin und Triäthylamin zum Ammoniak:

$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO \text{ — Methylalkohol}$$

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO \text{ — Einfach methylirter Methylalkohol (Aethylalkohol)}$$

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O.HO \text{ — Zweifach methylirter Methylalkohol}$$

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O.HO \text{ — Dreifach methylirter Methylalkohol.}$$

Es ist einleuchtend, dass diejenigen Abkömmlinge des Methylalkohols, welche zwei von den drei Wasserstoffatomen des Methyls durch zusammengesetzte Radicale substituirt enthalten, bei stattfindender Oxydation nicht ein Aldehyd noch eine Säure geben können, sondern ein Aceton liefern müssen; z. B.

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O.HO}_{\text{zweifach methylirter Methylalkohol}} + 2\,O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aceton.}} + 2\,HO$$

Unzweifelhaft gehört dieser Körperclasse die von Friedel [1]) aus Aceton durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff gewonnene Verbindung an.

1) Ann. Chem. Pharm. CXXIV. 324. Diese Zeitschr. V. 460.

Die fetten Säuren lassen sich bekanntlich als Ameisensäure betrachten, deren Wasserstoffatom durch Methyl, Aethyl und andere Alkoholradicale substituirt ist. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass Aethyl nichts anderes, als einfach methylirtes Methyl: $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}$, und Propyl einfach äthylirtes Methyl: $C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}$ ist, dass ferner das dem Propyl isomere zweifach methylirte Methyl ebenso wie jenes ein Oxydhydrat (Friedel's Isopropylalkohol) giebt, welches den eigentlichen Alkoholen in sehr vielen Punkten ausserordentlich gleicht, so legt sich von selbst der Gedanke nahe, dass gleich den normalen Alkoholradicalen auch das zweifach (und dreifach) methylirte Methyl, und andere analog zusammengesetzte Radicale den Wasserstoff der Ameisensäure zu vertreten vermögen. Auf diese Weise entstehen neue den fetten Säuren isomere Reihen von Säuren, welche zu jenen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich ähnlich verhalten, wie das zweifach methylirte Methyloxydhydrat zum einfach methylirten Methylalkohol, wie nachstehende Formeln versinnlichen:

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}O\,.\,HO$$

Einfach methylirter Methylalkohol (Aethylalkohol)

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\,.\,HO$$

Propionsäure

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O\,.\,HO$$

zweifach methylirtes Methyloxydhydrat.

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\,.\,HO$$

Isobuttersäure

Folgerichtig muss auch eine der Valeriansäure isomere Säure existiren, welche dreifach methylirtes Methyl enthält:

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\,.\,HO \text{ — Isovaleriansäure,}$$

mit welcher ausserdem noch eine dritte, äthylomethylirtes Methyl enthaltende Säure isomer ist:

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\,.\,HO$$ — Paravaleriansäure.

Säuren von der Constitution jener Isobuttersäure sind meines Wissens noch nicht bekannt, so leicht sie darzustellen sein werden (siehe unten). Dagegen kennen wir von den zugehörenden Oxysäuren schon zwei. Die eine derselben ist die von Städeler aus Aceton durch Behandlung mit Blausäure und Salzsäure dargestellte Acetonsäure [1]), die andere die kürzlich von Frankland aus Oxaläther und Aethylzink gewonnene Isoleucinsäure [2])

Die Umwandlung des Essigsäurealdehyds in Milchsäure [3]) erfolgt durch directe Vereinigung der aus Blausäure und Salzsäure nascirenden Ameisensäure mit jenem Aldehyd in der Weise, dass letzteres mit dem Wasserstoffatom der Ameisensäure ein Oxyradical bildet, welches als solches sofort die Stelle dieses Wasserstoffs einnimmt.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Essigaldehyd}} + \underbrace{H[C_2O_2]O\,.\,HO}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\,.\,HO}_{\text{Milchsäure.}}$$

Wenn unter gleichen Verhältnissen Aceton und nascirende Ameisensäure sich vereinigen, so leuchtet ein, dass das der Milchsäure homologe Product, die Acetonsäure, sich zur Milchsäure ähnlich verhalten wird wie das Aceton zum Aldehyd:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{H[C_2O_2]O\,.\,HO}_{\text{Ameisensäure}} \quad \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\,.\,HO}_{\text{Acetonsäure.}}$$

Die Milchsäure und Acetonsäure unterscheiden sich demnach dadurch, dass erstere bei sonst gleichen Bestandtheilen als (den

1) Ann. Chem. Pharm. CXI. 320.

2) Daselbst, CXXVI. 109. Diese Zeitschr. VI. 182.

3) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 22. Diese Zeitschr. VI, 577.

Wasserstoff der Ameisensäure substituirendes) Radical einfach thylirtes Oxymethyl (Oxyäthyl), letztere zweifach methylirtes Ox thyl enthält. — Man kann ihre Beziehungen auch so ausdrüc

Die Milchsäure ist Oxyessigsäure: $C_2\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O \cdot HO$, we eines der drei Wasserstoffatome ihres Oxymethyls durch M vertreten enthält, die Acetonsäure dagegen Oxyessigsäure, zwei von jenen drei Wasserstoffatomen durch zwei Atome M substituirt sind.

Die Milchsäure und Acetonsäure sind deshalb nicht eigen wenigstens nicht im strengsten Sinne homolog, sie verhalten zu einander etwa wie Methylamin zu Dimethylamin.

Mit der Acetonsäure wirklich homolog ist Frankland's leucinsäure, welche, statt des zweifach methylirten, zwe äthylirtes Oxymethyl besitzt, wogegen die wirkliche Leucins wenigstens die aus dem Valeriansäurealdehyd abgeleitete, myl: $C_{10}H_{11}O_2 = C_2\left\{\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ HO_2 \end{matrix}\right\}$ enthält.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O \cdot HO \text{ — Leucinsäure.}$$

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O \cdot HO \text{ — Isoleucinsäure.}$$

Die Bildung der Isoleucinsäure steht mit dieser Vorstell weise in vollem Einklange, und sie gerade hat mich zuers jene Ideen gebracht.

Um die Umwandlung des Oxaläthers durch Aethylzink zu stehen, muss man auf einfachere Verhältnisse zurückgreifen. von Schulze [1]) entdeckte Ueberführung der Oxalsäure in essigsäure giebt dazu den Schlüssel.

Bei Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Oxals $2\,HO \cdot \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]O_2$ wird eins der beiden extraradicalen Sauer

1) Chem. Centralblatt 1862, S. 609 und 753, diese Zeitschr. V. 61(

atome unter Wasserbildung eliminirt und gleichzeitig eins der beiden Glieder ihres Doppelradicals durch directe Aufnahme von 3 Atom Wasserstoff in Oxymethyl übergeführt: $C_2O_2 + 3\,H = C_2H_3O_2$, welches sofort die Stelle des eliminirten Sauerstoffatoms einnimmt. Das Product, die Oxyessigsäure, ist einbasisch, weil sie nur ein extraradicales Sauerstoffatom besitzt.

$$\underbrace{2\,HO\,.\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Oxalsäure}} + 4\,H = \underbrace{HO\,.\,[C_2O_2]\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Oxyessigsäure}} \text{ oder}$$

$$HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O + 2\,HO.$$

Ganz eben so verläuft der Process bei Einwirkung von Aethylzink auf Oxaläther. Eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Oxalsäure vereinigt sich mit 1 At. Zink zu Zinkoxyd, und dieses dann mit einem der beiden Aethyloxydatome des Oxaläthers zu Zinkäthylat. Anderseits tritt das von jenem Zinkatom abgetrennte Aethyl, zugleich mit dem Aethyl und Zink eines zweiten Atoms Aethylzink, in die Zusammensetzung der einen Hälfte des Oxalsäuredoppelradicals ein. So entsteht das einatomige Oxyradical: $C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\ZnO_2\end{matrix}\right.$ welches wie das Oxymethyl bei obiger Bildung der Oxyessigsäure, die Stelle des eliminirten extraradicalen Sauerstoffatoms einnimmt.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{\begin{matrix}C_4H_5Zn\\C_4H_5Zn\end{matrix}}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{ZnO\,.\,C_4H_5O}_{\text{Zinkäthylat}} +$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\ZnO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{primäres Product.}}$$

Diese die Bildung der Isoleucinsäure vermittelnde Verbindung kann als Aether einer Oxyessigsäure: $C_4H_5O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$, betrachtet werden, welche die drei Wasserstoffatome ihres Oxymethylradicals durch 2 At. Aethyl und 1 At. Zink substituirt enthält.

Durch Behandlung mit Wasser zersetzt sie sich nach Fran land leicht in Zinkoxydhydrat und Isoleucinsäureäther:

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\ZnO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{intermediäre Verbindung}} + 2\,HO =$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Isoleucinsäureäther}} + ZnO\,.\,HO$$

welcher durch Kochen mit Aetzbaryt isoleucinsauren Baryt lief

Dass die Isoleucinsäure mit der vom Valeriansäurealdehyd abst menden Leucinsäure bloss isomer und nicht identisch ist, lässt s zuverlässig auch experimentell leicht beweisen. Wenn nämlich letzt durch Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäu wie zu erwarten steht, Valeriansäurealdehyd und Kohlensäure fert, so wird die Isoleucinsäure bei gleicher Behandlung vora sichtlich Diäthylaceton und Kohlensäure geben:

$$\underbrace{HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Leucinsäure}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Valerianaldehyd}} + C_2O_4 + 2$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Isoleucinsäure}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Diäthylaceton}} + C_2O_4 + 2$$

Es wird leicht sein, die der Acetonsäure zugehörende primi mit der Buttersäure isomere Säure: $HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$, üb haupt die Säuren von der Zusammensetzungsweise dieser Isol tersäure zu gewinnen. Möglich dass die directe Umwandlung Acetonsäure in Isobuttersäure nach der Lautemann'schen thode mittelst Jodwasserstoff geschieht; zuverlässig wird man aus jener alkoholartigen Verbindung Friedel's: $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$

durch Verwandlung derselben nach bekannten Methoden in das Cyanid: $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2N$ und durch Erhitzen des letztern mit starken Basen oder Säuren gewinnen:

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2N}_{\text{Isopropylcyanid}} + KO \,.\, 3HO = \underbrace{KO \,.\, C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Isobuttersaures Kali.}} + H_3N$$

Wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Isobuttersäure und den analog zusammengesetzten Säuren auch Isoaldehyde und Isoacetone zugehören, so der Isobuttersäure das Aldehyd:

$$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$$

und das Aceton:

$$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\\C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}[C_2O_2],$$

dass ferner letzteres Aceton durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff einen neuen alkoholartigen Körper von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\\C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}C_2O \,.\, HO = C_{14}H_{16}O \,.\, HO$$

erzeugen wird u. s. f. und dass allen diesen zahlreichen Verbindungen noch eine nicht geringere Anzahl solcher Verbindungen parallel geht, in deren ursprünglichem Methyl alle drei Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Radicale substituirt sind, so erhellt, dass die Zahl der möglicher Weise existirenden isomeren Alkohole, Aldehyde, Acetone, Säuren, Oxysäuren etc. ausserordentlich gross ist. Sie erhebt sich vollends zu einer schwindelnden Höhe, wenn, wie es scheinen will, die drei Wasserstoffatome des Methyls unter sich nicht gleichwerthig, und in Folge dessen z. B. das methyloäthylirte Methyloxydhydrat:

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O \,.\, HO$$

und das äthylomethylirte Methyloxydhydrat

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O \,.\, HO$$

verschiedene Körper sind.

Wenn wirklich Isomerien dieser letzteren Art existiren, so werden die Unterschiede solcher isomerer Alkohole und mehr noch der Aldehyde und Säuren so gering sein, dass dem Mikroskop und Spektroskop an Empfindlichkeit vergleichbare neue chemische Hülfsmittel erst noch entdeckt werden müssen, um diese Verschiedenheiten deutlich wahrzunehmen.

---

## Nachtrag.

Friedel hat im vergangenen Jahre eine Notiz veröffentlicht [1], worin er mittheilt, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Aceton und Wasser ein Alkohol von der Zusammensetzung des Propylalkohols entstehe, welcher sich gleich diesem ätherificiren lässt, auch mit Jodphosphor eine flüchtige Verbindung von der Zusammensetzung des Propyljodürs liefert, und von dem er sich vorbehielt, durch weitere Versuche zu entscheiden, ob er als wahres Homologon des gewöhnlichen Alkohols anzusehen sei.

Als mir diese Notiz zu Gesicht kam, war mir augenblicklich klar, dass Friedel in jener Verbindung das erste Glied der Classe alkoholartiger Körper entdeckt habe, deren Existenz ich nicht nur mehrere Jahre zuvor (s. S. 30) prognosticirt, sondern zu deren Gewinnung ich in meinem Lehrbuche der org. Chemie Bd. I S. 761 u. 762 auch schon den Weg bezeichnet hatte, welchen Friedel hernach mit Erfolg betreten hat, und aus deren Zusammensetzungsweise ich schloss, dass sie bei der Oxydation nicht wie die normalen Alkohole ein Aldehyd und eine Säure sondern ein Aceton geben.

Da Friedel in jener Notiz Nichts über das Verhalten seines Alkohols gegen Oxydationsmittel angegeben, ich aber das grösste Interesse daran hatte, durch dieses Verhalten die Richtigkeit meiner Vorstellungen experimentell bestätigt zu sehen, so hielt ich mich zwar nicht für befugt, Friedel vorzugreifen und selbst je

---

1) Compt. rend. LV. 53 und diese Zeitschrift V. 460.

sen einfachen Versuch anzustellen; wohl aber für berechtigt, Friedel auf obige Beziehungen aufmerksam zu machen, und ihn zur Untersuchung der Oxydationsproducte seines Alkohols zu veranlassen. Dies geschah in einer kleinen Notiz, welche ich im November vorigen Jahres in dieser Zeitschrift V. 687 veröffentlichte.

Friedel hat darauf im Maiheft des Bulletin de la Société chimique, welches mir erst jetzt nach sechs Monaten zufällig zu Gesicht gekommen ist, die Richtigkeit meiner Voraussetzung, dass sein Alkohol bei der Oxydation Aceton liefere, bestätigt. Derselbe begleitet die Mittheilung seiner Versuche mit der Bemerkung, es habe meiner theoretischen Ideen nicht bedurft, um dieses Resultat vorauszusehen. Ich lasse dies dahin gestellt sein; sicher ist, dass Friedel jenes Resultat nicht voraus gesehen hat, bis er von mir auf jene Beziehungen aufmerksam gemacht wurde. Der ganze Inhalt seiner ersten Notiz giebt davon den unzweideutigsten Beweis. Hätte Friedel damals nur entfernt vermuthet, dass sein Alkohol sich gegen Oxydationsmittel anders als die normalen Alkohole verhalte, und dass er keine Säure noch ein Aldehyd, sondern Aceton gebe, so würde derselbe bei der grossen Tragweite dieses Verhaltens sicher nicht verfehlt haben, von dieser Vermuthung wenigstens eine Andeutung zu geben.

Es liegt mir fern, Friedel's Verdienst schmälern und den Werth seiner Arbeit verringern zu wollen. Dass er jene Beziehungen nicht sogleich erkannte, und wie es scheint, den Unterschied zwischen meinem Gedankengange und dem seinigen auch jetzt noch nicht begreift, hat darin seinen Grund, dass die Typentheorie, welche sich begnügt, die chemischen Verbindungen nach gemachten Schablonen zu formuliren und künstlich zu classificiren, und welche sich dabei zu sehr an der Oberfläche der Erscheinungen hält, zur Erkennung des innern physiologischen Zusammenhangs derselben nicht die Schlüssel bietet.

Wie sehr auch Friedel diese Schlüssel fehlen, davon giebt seine Argumentation der Behauptung, es habe meiner theoretischen Ideen nicht bedurft, den deutlichsten Beweis. Jenes Resultat, so argumentirt Friedel, liess sich voraussehen, „weil eine Verbindung, welche aus einer andern durch Aufnahme von Was-

serstoff entstanden ist, wieder in diese sich umwandeln muss, wen ihr der assimilirte Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzoge wird, wenn nicht im Moment der Aufnahme des Wasserstoffs di Gruppirung der Atome eine totale Aenderung erfährt".

Es giebt zweierlei Arten der Beweisführung, eine empirisch und eine wissenschaftliche. Ich mache jene, welche gar noch z denen gehört, womit man hintennach Alles beweisen kann, Herr Friedel eben so wenig streitig, als derselbe die letztere für sic in Anspruch nimmt.

Ein anderes Beispiel eigenthümlicher Argumentation gieb Friedel durch folgenden Ausspruch „der aus Aceton gewonnen Alkohol unterscheidet sich von den wirklichen Alkoholen nur [1] durch die Eigenschaften seines Aldehyds; denn das Aceton is nichts Anderes als das Aldehyd dieses Alkohols." Das heisst mi andern Worten: Der neue Alkohol liefert gleich den wirkliche Alkoholen ein Aldehyd, nur ist dieses Aldehyd kein Aldehy sondern Aceton.

---

## Ueber sechsfach gechlortes Benzol, einen neuen Chlorkohlenstof

Von *Hugo Müller.*

Eingesandt am 22. Nov. 1863.

Gelegentlich der Beschreibung einer „Methode zur Darstellun von Chlorsubstitutionsproducten" (siehe diese Zeitschrift V, 99 erwähnte ich als Endproduct der Einwirkung von Chlor in Gegen wart von Jod, und von Antimonpentachlorid auf Benzol eines cha rakteristischen schönkrystallisirten Körpers, welchen ich in de Zwischenzeit nun ausführlicher untersucht habe und dessen Be schreibung hier folgt.

Bringt man Benzol nach und nach in kleinen Quantitäten z Antimonpentachlorid. so wird dieses unter heftiger Chlorwasserstof entwicklung verändert, und leitet man, nachdem das Pentachlori

---

1) Friedel scheint zudem übersehen zu haben, dass sein Alkohol be der Oxydation keine Säure liefert.

durch Abgabe von Chlor in Trichlorid verwandelt ist, von Neuem Chlorgas in die Mischung, so tritt endlich ein Zeitpunkt ein, in welchem keine weitere Einwirkung mehr stattfindet.

Das Gemisch des neuen Körpers mit dem Antimonchlorid giesst man in ein Gefäss mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Antimon in Lösung geht und der neue Körper als weisse krystallinische Substanz abgeschieden wird.

Durch Filtriren und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure wird das noch anhängende Antimon vollends entfernt. Die getrocknete Substanz wird nun am besten vorerst durch Sublimation gereinigt und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in Krystallen erhalten.

Die so gereinigte Substanz bildet einen blendend weissen, in sehr langen und dünnen Prismen krystallisirenden Körper von seidenartigem Glanze, ohne Geruch und Geschmack. Er schmilzt bei ungefähr 220°, sublimirt ohne Zersetzung in langen Nadeln, die einigermassen der Benzoësäure gleichen. Auch bei schon viel niedrigerer Temperatur sublimirt dieser Körper ohne vorhergehende Schmelzung. In Wasser ist er nicht, in kaltem Alkohol wenig, etwas mehr in kochendem löslich; Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen ihn mit Leichtigkeit. Concentrirte Schwefelsäure selbst beim Erwärmen ist ohne alle Einwirkung, er schmilzt jedoch in der stark erwärmten Säure und sinkt darin als ölige Flüssigkeit zu Boden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Concentrirte Salpetersäure ist ohne Einwirkung, ebenso Kalilösung und alkoholische Kalilösung. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 25,59 |
| Chlor | 73,97 |
| | 99,56 |

woraus sich für diesen Körper die Formel $C^6Cl^6$ ergiebt; demnach derselbe ein neuer Chlorkohlenstoff ist, der sich als Benzol betrachten lässt, in welchem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist.[1])

1) Der durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod auf Benzol erhaltene Körper ist mit diesem durchaus identisch; da jedoch die Wirkung des Antimonpentachlorids noch energischer ist, so ist die Anwendung des letzteren zur Darstellung dieses Chlorkohlenstoffs vorzuziehen.

Wir kennen bereits einen Körper unter dem Namen Julin's Chlorkohlenstoff[1]), welcher in seinen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt und Kochpunkt fast vollständig mit denen des obigen übereinstimmt. Man hat demselben neuerdings die Formel $C^{10}Cl^{10}$ zugeschrieben, welche Formel dieselbe Zusammensetzung, wie die des Benzolderivates voraussetzt. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass ein genauerer Vergleich beider Körper dieselben als identisch ausweisen wird. Wenn so, so wäre diess nicht ohne Interesse, da sich hierdurch möglicherweise eine synthetische Bildung des Benzols aus Kohlenstoff ergeben würde. Die Bildung dieses Chlorkohlenstoffs nach der Methode von Regnault[1]) aus Chloroform oder aus Einfach-Chlorkohlenstoff, wenn auch weniger direct, würde sich auch auf eine synthetische Bildung zurückführen lassen.

---

## Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf einige organische Verbindungen.

Von *A. Engelhardt.*

(Im Auszug aus N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chemischem Journal St. Petersburg, 1859. 1. Band. pag 392.)[2])

1. Einwirkung auf Chlorbenzoyl. Wasserfreie Schwefelsäure wirkt unter lebhafter Wärmeentwickelung auf Chlorbenzoyl ein und bildet eine dicke hellbraune Flüssigkeit, die nach dem Erkalten mit kleinen Mengen Wasser versetzt wurde. Die Flüssigkeit zischte lebhaft und schied eine weisse, krystallinische Masse aus, welche mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet wurde. (Aus 53 Gr. $C_7H_5OCl$ erhielt man 120 Gr. Rohproduct und 45 Gr. der festen Verbindung.) Der feste Körper löste sich

---

1) Die Untersuchung desselben von Philipps u. Faraday und die Untersuchung desjenigen von Regnault ist in Gmelin's Handb. IV. 519 angegeben und citirt. D. R.

2) Der Verfasser hat es leider unterlassen seine interessanten Versuche anderen chemischen Zeitschriften mitzutheilen. Sie sind dadurch dem grössern Publicum unbekannt geblieben und auch in Kopp und Will's Jahresbericht nicht aufgenommen. Wir glauben daher dem chemischen Publicum durch eine auszugsweise Uebersetzung von E.'s werthvollen Arbeiten einen Dienst zu erweisen.

Göttingen, den 20. Nov. 1868. F. Beilstein.

in Alkohol und die alkoholische Lösung schied auf Wasserzusatz Oeltropfen aus, die rasch erstarrten. Die so gereinigte Verbindung wurde dann noch mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Waschwasser reagirte fortwährend sauer.

Man erhält so ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol leicht löslich ist und durch Wasser in öligen, rasch erstarrenden Tropfen gefällt wird. Es ist unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber damit schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen. Es löst sich in Aether und krystallisirt beim Verdunsten desselben wieder heraus. Es zersetzt Sodalösung unter Aufbrausen. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es, stösst weisse Dämpfe aus und verbrennt mit grüngesäumter, russender Flamme.

Ein Theil des Körpers wurde durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei er erst schmolz, sich dann aber löste. Die wässrige Lösung entwickelte beim Eindampfen HCl und hinterliess einen syrupartigen Rückstand, der beim Erkalten krystallisirte. Er wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und lieferte ein weisses, krystallinisches Barytsalz, welches bei 147° getrocknet 39,8 % BaO enthielt (neutraler benzoeschwefelsaurer Baryt enthält 40 % BaO). Das Barytsalz in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt hielt dann bei 160° getrocknet 39,5 % BaO. Ein anderer Theil des Barytsalzes wurde in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirte saurer benzoeschwefelsaurer Baryt in den charakteristischen Formen. Das lufttrockene Salz verlor bei 185° 9,4 % Wasser und hielt dann 25,34 % Ba ($C_7H_5BaSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 9,0 % Wasser und 25,41 % Ba).

Demnach zerfällt die feste Verbindung mit Wasser in HCl und Benzoeschwefelsäure und ist daher identisch mit dem Product, welches Limpricht und v. Uslar beim Behandeln der Benzoeschwefelsäure mit einem Molekül $PCl_5$ erhalten haben.[1]

$$C_7H_6SO_5 + PCl_5 = C_7H_5ClSO_4 + HCl + POCl_3$$
$$C_7H_5ClSO_4 = C_7H_5OCl + SO_3$$
$$C_7H_5ClSO_4 + H_2O = C_7H_6SO_5 + HCl.$$

Das schwefelsaure Chlorbenzoyl konnte indessen nicht

1) Ann. Chem. Pharm. CVI. 30.

völlig rein erhalten werden. Es wurden 13,73 % S und durch Kochen mit Sodalösung 14,86 % Cl gefunden, während die Formel $C_7H_5ClSO_4$ 14,4 % S und 16,3 % Cl verlangt. (Auch L. u. v. U.'s Analysen schwanken um 1,2 % im Chlorgehalt, was durch die leichte Zersetzbarkeit des Körpers sehr erklärlich ist. *B.*)

Die Mutterlauge von der Darstellung des schwefelsauren Chlorbenzoyls enthielt Benzoeschwefelsäure. Es konnte daraus das charakteristische saure Barytsalz der letzteren dargestellt werden.

Auf Nitrochlorbenzoyl $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ wirkt wasserfreie Schwefelsäure fast gar nicht ein, wenigstens konnte hierbei keine Wärmeentwicklung wahrgenommen werden. Beim Behandeln des Products mit Wasser schied sich Nitrobenzoesäure ab, aber keine Verbindung $C_7H_4(NO_2)ClSO_4$. Die von der Nitrobenzoesäure abfiltrirte Flüssigkeit enthielt $HCl, SH_2O_4$, Nitrobenzoesäure und sehr wenig einer leicht löslichen Säure (Nitrobenzoeschwefelsäure?).

2. Einwirkung auf Bittermandelöl. Mitscherlich giebt an,[1]) dass bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Bittermandelöl eine braune Flüssigkeit entstehe, welche mit kohlensaurem Baryt gesättigt ein leichtlösliches, unkrystallinisches Barytsalz liefere, durch dessen Zersetzung mit schwefelsaurer Magnesia oder Zinkoxyd krystallinische Salze dieser Basen entstehen, neben unkrystallinischen derselben.

Wasserfreie Schwefelsäure wirkt äusserst heftig auf Bittermandelöl ein. Je nach dem Grade der Einwirkung entstehen verschiedene Verbindungen, von denen die ausgeprägteste eine Säure $C_7H_6SO_4$ ist. Leitet man wasserfreie Schwefelsäure direct in Bittermandelöl, so wird letzteres total zerstört und in eine schwarze, harzige Masse verwandelt. Man muss desshalb beide Körper höchst vorsichtig und nur in kleinen Mengen mit einander in Berührung bringen. Zu diesem Ende leitet man den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in einen gut abgekühlten Kolben, der fortwährend gedreht wird, damit sich die Schwefelsäure in einer dünnen Schicht anlagert. Man giebt nun tropfenweise das Bittermandelöl zu und wartet mit dem Zusatz jedes neuen Tropfens, bis alle Erhitzung

1) S. dessen Lehrbuch, 4. Aufl. I. p. 163.

vorüber ist. Auf 6 Drachmen $SO_3$ wurden 2 Drachmen chemisch reines Bittermandelöl, aus dem Doppelsalz mit saurem schwefligsauren Natron abgeschieden, verbraucht. Man lässt das Gemenge über Nacht stehen und sättigt dann die dicke, fast schwarze Flüssigkeit, unter Erwärmen, mit kohlensaurem Baryt. Die erhaltene gelbe Lösung der Barytsalze wird bis zur Krystallhaut abgedampft, wobei sich beim Erkalten eine feste Masse der Barytsalze abscheidet. Letztere wurde erst mit Alkohol abgewaschen und dann wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Es blieb hierbei ein Rückstand, während die alkoholischen Auszüge eine geringe Menge eines gelben Pulvers fallen liessen, von dem abfiltrirt wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein fester, schwachgelblicher Rückstand. Dieser wurde in Wasser gelöst, die Lösung verdampft und noch heiss mit Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen schied sich ein warzenförmiges Barytsalz ab, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es verlor auf 170° erhitzt 16,6 % Wasser und hielt dann 27,35 % Ba ($C_7H_5BaSO_4$ verlangt 27,2 % Ba).

Durch Zersetzung dieses Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia wurde ein prachtvoll krystallisirendes Magnesiasalz erhalten. Letzteres verlor beim Erhitzen auf 170° 21,07 % Wasser und hielt dann 6,53 % Mg, während die Formel $C_7H_5MgSO_4$ 6,09 % Mg verlangt. Der beim Behandeln der ursprünglichen Barytsalze mit Alkohol erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst und durch Alkohol gefällt. Der gelbe Niederschlag enthielt Schwefelsäure und 38,8 % Ba.

Man kann auch unmittelbar aus dem rohen Gemenge der Barytsalze, ohne vorherige Trennung durch Alkohol, durch Zersetzung mit schwefelsaurer Magnesia das schön krystallisirte Magnesiasalz darstellen. In der Mutterlauge bleibt ein zweites, viel leichter lösliches und amorphes Magnesiasalz.

Je unvorsichtiger der Zusatz des Bittermandelöls zur Schwefelsäure erfolgt, desto geringer ist die nachherige Ausbeute an krystallisirtem Magnesiasalz und desto grösser die Menge des amorphen. Letzteres konnte bis jetzt nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustand dargestellt werden.

Chlorbenzol wird von wasserfreier Schwefelsäure in eine kohlige Masse verwandelt

Aus Obigem folgt, dass $SO_3$ auf Chlorbenzoyl und Bittermandel in ähnlicher Weise wie auf Benzoesäure einwirkt.

$$C_7H_6O_2 + SO_3 = C_7H_6SO_5$$
$$C_7H_5OCl + SO_3 = C_7H_5ClSO_4$$
$$C_7H_6\ O + SO_3 = C_7H_6SO_4$$

---

*Derselbe.* **Ueber die amylschweflige Säure.**

A. a. O. pag. 385.

Betrachtet man die amylschweflige Säure als entstanden du Anlagerung von $SO_2$ an Amylalkohol, so müsste sie sich du Einwirkung der schwefligen Säure auf Kaliumamylat darstel lassen: $C_5H_{12}SO_3 = C_5H_{12}O + SO_2$

Zu dem Ende wurde schweflige Säure in mit Kalium sättigten Amylalkohol geleitet. Beim Behandeln des Products i Wasser erhielt man aber nur Amylalkohol und schwefligsaures K

Amylschweflige Säure entsteht aber beim Behand des Amylmercaptans mit Salpetersäure. Man erhält hierbei schweres Oel und eine wässrige Lösung. Letztere wurde im W serbade zur Syrupconsistenz abgedampft und dann zum Theil Soda neutralisirt. Das Natronsalz lieferte beim Umkrystallisi aus Alkohol schöne, weisse Krystallblättchen. Aus einem and Theile der syrupdicken amylschwefligen Säure wurde das Ba salz dargestellt. Letzteres hielt bei 130° getrocknet 31,25 % $C_5H_{11}BaSO_3$ verlangt 31,20 % Ba. Amylschweflige Säure i deren Salze sind wie die homologen Verbindungen sehr bestän Das Chlorid der amylschwefligen Säure entsteht beim Beh deln des Natronsalzes mit einem Ueberschuss von $POCl_3$. erhaltene hellbraune Destillat wurde rectificirt, der über 120° ül gehende Antheil — grösstentheils bei 190° siedend — besonc aufgefangen. Letzteres mit Wasser gewaschen und über CaCl « wässert, wurde nochmals destillirt, doch zeigte der Geruch n schwefliger Säure und ein geringer kohliger Rückstand in der torte, dass hierbei theilweise Zersetzung eingetreten war. A färbte sich das Destillat beim Stehen wieder etwas dunkler. Sodalösung gekocht zersetzte es sich in NaCl und amylschwef saures Natron.

*Derselbe.* **Ueber einige Salze der Benzoeschwefelsäure.**

A. a. O. pag. 390.

Das neutrale Kalisalz, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt aus der zum Syrup eingedampften Lösung über Schwefelsäure in sechsseitigen luftbeständigen Prismen (zerfliesst nach Mitscherlich an feuchter Luft. *B.*)

Das neutrale Natronsalz, wie das Kalisalz dargestellt, bildet eine feste, unkrystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse.

Das saure Natronsalz durch Vermischen der concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit Salzsäure erhalten, krystallisirt in länglichen Blättchen. Löst sich in Alkohol und ziemlich schwer in Wasser.

Das neutrale Kalksalz hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als eine amorphe, halbdurchsichtige, spröde Masse.

Das saure Kalksalz krystallisirt warzenförmig. Es ist in Wasser weniger löslich als das neutrale.

Das neutrale Barytsalz verbleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als eine feste, weisse, beinahe unkrystallinische Masse. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Verliert beim Trocknen schwer das Krystallwasser.

Das saure Barytsalz wird sehr leicht, durch Vermischen einer heissen Lösung des neutralen Salzes mit Salzsäure und Stehenlassen, in schönen, durchsichtigen und sehr charakteristischen Krystallen erhalten. Schüttelt man die heiss gesättigte Lösung, so scheiden sich Blättchen aus. Es ist wenig in kaltem Wasser löslich, leicht in heissem. Es löst sich in Weingeist.

Es enthält, wie schon Mitscherlich fand, 9,5 % Wasser = $1\frac{1}{2}H_2O$. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich zuweilen in weissen Warzen aus und enthält dann nur $\frac{1}{2}H_2O$.

Das neutrale Bleisalz ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt in dünnen feinen Nadeln.

W. *Heintz*. Ueber Diglycolimid, Diglycolaminsäure und die Producte der Zersetzung der Diglycolsäure durch trockene Destillation.

Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 129.

Der Verf. hat die Fortsetzung seiner äusserst interessanten Untersuchungen der Sauerstoff- und Stickstoffsubstitutionsproducte der Essigsäure beziehungsweise der Monochloressigsäure mitgetheilt. Zunächst bespricht er einige Versuche über die trockene Destillation der Diglycolsäure.

Die von Hydratwasser (?) befreite Diglycolsäure schmolz um 148°, fing bei 250°, 270° an eine kleine Menge gasiger Zersetzungsproducte zu liefern, die aus Kohlensäure und einem blau brennenden Gase bestanden, während eine etwas bräunlich gefärbte saure syrupartige Flüssigkeit überging. Als die Masse kochte, wechselte man die Vorlage, es gingen Dämpfe über, die sich zu einem dickflüssigen Liquidum verdichteten, das beim Erkalten vollkommen fest wurde. In der Retorte blieb eine leichte, glänzende Kohle zurück.

Verf. fand nun, dass die flüssigen und festen Destillationsproducte beim Zusammenbringen mit Kalkhydrat in der Siedhitze zunächst den Geruch nach Dioxymethylen entwickelten und zwei Kalksalze, Diglycolsäure- und Glycolsäure-Kalk bildeten. Ein Anhydrid der Diglycolsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Verf. schliesst daraus, dass die trockenen Destillationsproducte des Diglycolsäurehydrats bestehen aus unverändertem Diglycolsäurehydrat, Glycolsäure und entweder Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Kohlensäure und Methylengas oder Kohle, Kohlenoxydgas und Wasser. Er giebt für diese Fälle folgende Gleichungen:

$$C_4H_6O_5 = C_2H_4O_3 + CO + H_2$$
$$C_4H_6O_5 = C_2H_4O_3 + CO_2 + CH_2$$
$$C_4H_6O_5 = C_2H_4O_3 + C + CO + H_2O$$

Er sagt ferner, dass die Entstehung des Dioxymethylens leicht verständlich sei, weil sich bei der Destillation der Diglycolsäure Glycolsäure bilde. [1])

---

1) Wenn man von der Zusammensetzung der Diglycolsäure die des Dioxymethylens abzieht, so bleibt nur $C_2H_2O_3$ (Glyoxylsäure): $C_4H_6O_5 - C_2H_4O_2 = C_2H_2O_3$. *E*

Verf. bespricht sodann das Product der trockenen Destillation des saueren Ammoniaksalzes der Diglycolsäure, das er als

*Diglycolimid*

bezeichnet.

*Darstellung.* „Wird saures diglycolsaures Ammoniak in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so schmilzt es unvollkommen, beginnt zu kochen und es geht ein schwach ammoniakalisches Wasser über. Nach längerem Erhitzen hört das Blasenwerfen auf und die Masse fliesst ruhig. Erhitzt man nun stärker, so geht eine farblose Flüssigkeit über, die oft schon im Retortenhals krystallinisch erstarrt Diese Substanz ist fast reines Diglycolimid. Aber auch in dem ersten wässrigen Destillat ist eine gewisse Menge dieses Körpers enthalten, welche daraus durch freiwillige Verdunstung in Krystallen gewonnen werden kann. [1])"

Das Diglycolimid kann durch Umkrystallisiren aus der heissen alkoholischen Lösung leicht rein dargestellt werden.

*Eigenschaften.* Farblose, seideglänzende, dünne, prismatische Krystalle mit unvollkommen ausgebildeten Enden, die aber eine Länge von mehreren Zollen haben können. Bei sehr langsamem Verdunsten über Schwefelsäure schiesst es oft in kurzen prismatischen Krystallen an, die messbar zu sein scheinen. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber in der Kälte nur schwer. Durch Wasser werden sie nur schwierig benetzt. Selbst

---

Demnach wäre die Bildung des Dioxymethylens nicht ohne Weiteres durch das gleichzeitige Entstehen der Glycolsäure verständlich. Vielleicht lässt sich. da die Gase mit Ausnahme der Kohlensäure nicht bestimmt wurden und nur wenig Wasser beobachtet wurde, die Hauptreaction der Zersetzung der Diglycolsäure durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,(C_4H_6O_5) = 2\,(C_2H_4O_3) + C_2H_4O_2 + CO_2 + CO$$

*Diglycolsäure. Glycolsäure. Dioxymethylen.*

Vielleicht rührte die geringe Menge Wasser von etwas gebildetem Glycolsäureanhydrid her, das beim Behandeln mit Baryt wieder glycolsauren Baryt bildete. E.

1) Verf bemerkt, dass bei dieser Destillation auch etwas unzersetztes saures diglycolsaures Ammoniak, sowohl in dem Rückstand als auch im erstarrten Destillat enthalten sei.

in kochendem Aether sind sie schwer löslich, dagegen leicht in kochendem Wasser und kochendem Alkohol, und krystallisiren aus allen drei Lösungen unverändert heraus. Die alkoholische Lösung lässt sich übersättigen, aber durch ein Kryställchen der Substanz wird sofort die Krystallisation eingeleitet. Schon bei der Wärme des Wasserbads sind die Krystalle langsam flüchtig und setzen sich an kälteren Stellen als feine Nadeln an. In gelinder Wärme schmelzen sie und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C_4H_5NO_3.$$

Aus einer Lösung in heisser Salzsäure findet beim Erkalten Ausscheidung der unveränderten Krystalle statt, Salmiak bildete sich nicht.

Die alkoholische Lösung der Krystalle giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; wohl aber entwickelt das Diglycolimid durch concentrirte kalte Kalilauge sofort Ammoniak.

In ähnlicher Weise verhält es sich zu überschüssigem Barythydrat beim Erwärmen. Mit Hülfe von Kalkhydrat wurde diglycolsaurer Kalk erhalten. Setzt man eine unzureichende Menge von Barythydrat zu, so findet keine Ammoniakentwicklung statt.

Verf. glaubte nach dem letzteren Verhalten, dass das Diglycolimid eine Säure sei, und wurde darin noch bestärkt durch die Eigenschaft der wässrigen Lösung Lackmuspapier, namentlich wenn man die Lösung darauf verdunstet, unverkennbar zu röthen. Er versuchte desshalb ein Barytsalz desselben darzustellen, indem er die Lösung mit Barythydrat übersättigte und dann rasch einen Kohlensäurestrom hindurch leitete: Das durch gelindes Erwärmen von dem gelösten kohlensauren Baryt befreite Filtrat trocknete auf dem Wasserbad zu einer gummiartigen Masse ein, deren Lösung bei freiwilligem Verdunsten deutliche Krystalle abschied, die beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelten, aber, wie unten gezeigt wird, diglycolaminsaurer Baryt waren.

Verf. hat jedoch eine Silberverbindung von der Zusammensetzung $C_4H_4AgNO_3$ erhalten, indem er eine concentrirte Lösung des Diglycolimids in heissem Wasser mit einer concentrirten Lösung

von salpetersaurem Silber zusammenbrachte und dann tropfenweise Ammoniak zu der heissen Lösung zusetzte: Es bildete sich ein schneeweisser krystallinischer Niederschlag, der sich auch in der Siedhitze nicht schwärzte. Auch beim Kochen des Niederschlages mit überschüssigem Ammoniak findet keine Abscheidung von Silber statt. Verf. bemerkt, dass sich das Diglycolimid dem Succinimid in diesem Falle ähnlich verhalte.

*Untersuchung des diglycolaminsauren Baryts.*

*Darstellung.* Das gepulverte Diglycolimid wurde mit Wasser übergossen und die heissgesättigte Lösung der äquivalenten (?) Menge Barythydrat hinzufiltrirt, die nach dem Umrühren vorhandene stark alkalische Reaction nimmt allmälig ab. Die Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt erwärmt und von dem aus kohlensaurem und etwas diglycolsaurem Baryt bestehenden Niederschlag abfiltrirt auf dem Wasserbade zu einer gummiartigen Masse eingedampft. Diese wird äusserst fein zerrieben mit Alkohol ausgekocht. Dieser löst kein Barytsalz, sondern nur Diglycolimid und ein Ammoniaksalz auf, das der Verf. als diglycolaminsaures Ammoniak erkannte. Verf. erklärt die Bildung desselben in nachstehender Weise. Zuerst bilde sich nach folgender Gleichung:

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4\Theta_3\\H\end{matrix}\right. + 2\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}C_4H_4\Theta_3\\Ba\ Ba\end{matrix}\Big\}\Theta_2 + NH_3$$

diglycolsaurer Baryt und Ammoniak. Dieses Ammoniak verbinde sich mit der eingeleiteten Kohlensäure und das entstandene kohlensaure Ammoniak zersetze dann den gleichzeitig gebildeten diglycolaminsauren Baryt.

Zur Reingewinnung des diglycolaminsauren Baryts wird der Rückstand von dem Auskochen mit Alkohol in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und auf die Oberfläche der Lösung Alkohol gegossen. Nach 24 Stunden ist ein gewisses Quantum des Salzes umkrystallisirt. Die Mutterlauge liefert nach dem Abdampfen in gleicher Weise behandelt noch mehr Krystalle, die mit den ersten noch ein- bis zweimal in gleicher Art umkrystallisirt werden.

*Eigenschaften.* Ein weisses Salz in ziemlich grossen, aber nicht messbaren Krystallen anschiessend, wahrscheinlich schiefe

rhombische Prismen. Für sich verändert es sich nicht bei 100°, selbst nicht bei 130°; bei 140° bis 145° sintert es zusammen und färbt sich bräunlich, dann schmilzt es unter Blasenwerfen, kocht lebhaft unter Bräunung, schwillt dann ausserordentlich stark auf unter Entwicklung ammoniakalischer und brenzlicher Producte, endlich verkohlt es und hinterlässt schliesslich weissen kohlensauren Baryt.

Beim Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich diglycolsaurer Baryt als weisses Pulver aus, indem sich Ammoniak entwickelt; diess geschieht noch rascher, wenn man Barythydrat oder eine andere Basis zufügt.

Die *Analysen*, welche in 7 Barytbestimmungen, 2 Kohlen- und Wasserstoff- und 2 Stickstoffbestimmungen [1]) bestanden, und mit dem bei 120° bis 130° getrockneten Salze ausgeführt wurden, lieferten Resultate, aus denen sich folgende Zusammensetzung ableitet:
$$C_8H_{14}Ba_2N_2O_9.$$

Die später ausgeführte Analyse der aus diesem Salz abgeschiedenen Säure ergab, dass dasselbe Wasser enthielt. Verf. drückt es in folgender Formel aus:
$$2\left[\left.\begin{matrix}N(C_4H_4O_3, H_2)\\ Ba\end{matrix}\right\} O\right] + H_2O$$ [2])

1) Die Stickstoffbestimmungen konnten nicht nach der Methode von Varrentrapp und Will vorgenommen werden, weil sich beim Zusammenbringen des Salzes mit Natronkalk sofort Ammoniak entwickelte. Man kochte daher mit Barythydratlösung im Paraffinbade zur Trockene ein, fing die Dämpfe in Salzsäure auf und dampfte die Lösung mit Platinchlorid ab. Im Rückstand von der Destillation fanden sich Krystalle von diglycolsaurem Baryt, die durch Waschen mit Essigsäure und Wasser leicht rein erhalten werden konnten.

2) Die complicirtere Zusammensetzung dieses Salzes scheint mir bedingt einmal durch das 2affine Baryum und dann durch die Fähigkeit des Stickstoffs noch $OH$ und $H$ aufnehmen zu können, so dass man die folgende Formel dafür aufstellen könnte:
$$\begin{matrix} C_2H_2 & \multirow{2}{*}{O} & ONH_2 & \\ C_2H_2 & & OO & \multirow{2}{*}{Ba} \\ C_2H_2 & \multirow{2}{*}{O} & OO & \\ C_2H_2 & & ONH_2HOH & \end{matrix}$$

Die Umsetzung desselben bei anhaltendem Kochen mit Wasser versinnlicht Verf. durch folgende Gleichung:

$$\left(2\left[\left.\begin{matrix}N(\Theta_4H_4\Theta_3,H_2)\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta\right] + H_2\Theta\right) + H_2\Theta$$

$$= \left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_3\\ Ba,Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_3\\ NH_4H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + NH_3$$

*Diglycolaminsäure.*

*Darstellung.* Die Lösung einer gewogenen Menge des Barytsalzes wurde mit etwas weniger Schwefelsäure versetzt, als zur vollständigen Abscheidung des Baryts erforderlich ist, die Mischung im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Auszug wurde filtrirt und das Filtrat wieder im Vacuum verdampft. Der krystallinische Rückstand ist in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich, wohl aber in warmem und schiesst daraus beim Erkalten in deutlichen messbaren Krystallen an. Bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung werden schöne, grosse Krystalle erhalten.

*Eigenschaften.* Geruch- und farblose, wasserklare, sauer reagirende angenehm sauer schmeckende, prismatische, luftbeständige Krystalle von eigenthümlicher Form, welche Verf. gemessen hat.

In Alkohol und Wasser nicht ganz leicht löslich; Aether nimmt selbst beim Kochen sehr wenig auf, heisses Wasser löst sie leicht.

Bei 100 bis 110° ohne Veränderung; sie sind wasserfrei und fangen bei 125° bis 130° C. an zu schmelzen; bei 135° vollkommen flüssig und farblos. Beim Erkalten wird die Masse erst extractartig fadenziehend, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, und erst allmälig krystallinisch.

Bei stärkerem Erhitzen fängt sie an zu kochen, ohne wesentliche Färbung. Dann bräunt sie sich und lässt zuletzt eine geringe Menge leicht verbrennlicher Kohle.

Das Product der trockenen Destillation dieser Säure ist nach Verf. wahrscheinlich Diglycolimid.

---

Es wäre immerhin auch möglich, wiewohl nach unseren jetzigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich, dass mit dem 1 Atom Stickstoff H mit dem andern OH verbunden wäre. Nach beiden Auffassungen wäre das von dem Verf angenommene Wasser nicht Krystallwasser. *E.*

Die *Analyse*, bestehend in einer Kohlen- und Wasserstoff- und in einer Stickstoffbestimmung, gab Resultate, welche zur Formel

$$C_4H_7N\Theta_4$$

führten. Verf. giebt die typische Formel:

$$\left.\begin{array}{r}N(C_4H_4\Theta_3, H, H)\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

oder gemäss seiner Betrachtungsweise die folgende:

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C_4H_4\Theta_3\\ H\end{array}\right\}\Theta\\ H\\ H\end{array}\right.$$

„oder endlich, da in der Diglycolsäure, die ja sowohl aus Monochloressigsäure, welche als Chloroxäthylenylsäure angesehen werden kann, entsteht, als bei ihrer trockenen Destillation zum Theil in Glycolsäure übergeht, entschieden zwei Atome Oxäthylenyl angenommen werden müssen, die Formel

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_2H_2\Theta\\ \left.\begin{array}{l}C_2H_2\Theta\\ H \quad H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta\\ H\end{array}\right.$$

“

Verf. fügt hinzu: „In dieser Säure und in der Diglycolamidsäure lernen wir also wieder ein Beispiel von absoluter Isomerie organischer Körper kennen. In beiden Säuren ist nicht nur dieselbe Anzahl von Atomen derselben Elemente, sondern auch dieselbe Anzahl derselben Radicale enthalten. Sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Lagerung der Atome und namentlich der Radicale. Sie sind allein verschieden durch ihre *chemische Structur*, ein Begriff, der bekanntlich zuerst von Butlerow in die Wissenschaft eingeführt worden ist.“ [1])

Verf. giebt den beiden Säuren folgende Structurformeln:

$$\text{Diglycolaminsäure } N'''\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C'''\Theta''\\ \left.\begin{array}{l}C'''H_2\\ C'''H_2\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}C'''\Theta''\\ H\end{array}\right\}\Theta''\end{array}\right\}\\ H\\ H\end{array}\right. \quad \text{Diglycolamidsäure } N'''\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C''''H_2\\ \left.\begin{array}{l}C'''\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{l}C''''H_2\\ \left.\begin{array}{l}C'''\Theta''\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\\ H\end{array}\right.$$

1) Diese Zeitschr. IV. 549.

indem er sich die beiden Körper in folgender Weise entstanden denkt:

„In der Diglycolaminsäure ist in den Ammoniaktypus an Stelle eines Atoms Wasserstoff ein einatomiges typisches Radical eingetreten, welches aus 2 Atomen des Radicals $\overset{''}{\overline{\mathrm{C''''\Theta''}}}$, zwei Atomen des Radicals $\overset{''}{\overline{\mathrm{C''''H''_2}}}$ und zwei Atomen Sauerstoff besteht. Ein Atom $\mathrm{C\Theta}$ ist zuerst in den einfachen Wassertypus getreten, das einatomige typische Radical $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ bildend. Diess sich mit $\mathrm{CH_2}$ combinirend führt zu dem einatomigen typischen Radical:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}$$

welches mit dem Radical $\mathrm{CH_2}$ in den einfachen Wassertypus tretend das einatomige Radical

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}\Theta$$

liefert.

Dieses endlich mit dem zweiatomigen Radical $\mathrm{C\Theta}$ sich combinirend erzeugt, das ebenfalls noch einatomige typische Radical

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}$$

Die Stellung der Radicale $\mathrm{C\Theta}$ und $\mathrm{CH_2}$ in der Formel ist dadurch bedingt, dass erstens der durch Metall ersetzbare Wasserstoff mit einem Säureradical in den Wassertypus getreten, zweitens der Entstehungsweise der Substanz aus der Monochloressigsäure gemäss, stets zunächst $\mathrm{C\Theta}$ mit $\mathrm{CH_2}$ combinirt sein muss, und endlich drittens das Säureradical $\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}$ nur leicht mit einem Alkoholradical in den Wassertypus treten kann.

In der Diglycolamidsäure sind in den Ammoniaktypus an Stelle von 2 Atomen Wasserstoff, zwei einatomige typische Ra-

dicale getreten, von denen jedes zunächst das einatomige typische Radical $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ enthält, welches mit dem 2atomigen $CH_2$ sich combinirend das einatomige typische Radical $\left.\begin{matrix}CH_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$ bildet. Die Stellung der einzelnen Radicale in der Formel der Diglycolamidsäure ist allein dadurch bedingt, dass der durch Metall vertretbare Wasserstoff mit einem Säureradical in den Wassertypus getreten sein muss.“

Verf. bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung, dass die beiden genannten Säuren mit der Asparaginsäure isomer, aber keine von beiden identisch mit derselben sei.

---

## Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung.

Von *E. Erlenmeyer.*

Wenn die Structurformeln etwas Anderes bedeuten sollen, als die typischen Formeln, so muss man bei ihrer Aufstellung auch von einer andern Betrachtungsweise ausgehen. Butlerow bezeichnet a. a. O. als chemische Structur den chemischen Zusammenhang oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper, indem er zugiebt, dass einem jeden chemischen Atome nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers Theil nimmt, innewohnt. Die typischen Formeln verwirft Butlerow, indem er sie, sobald man die Atomigkeit der Atome berücksichtigt, für überflüssig hält, und indem er sie für unzureichend erachtet, die Reactionen durch Addition, welche nicht durch doppelten Austausch bedingt seien, darzustellen.

Wenn man nur die Formeln des Verf. betrachtet, so könnte man sie als Structurformeln im Sinne Butlerow's auffassen, wenn man aber die Interpretation des Verf. liest, so erscheinen die sog. Structurformeln wieder ganz als typische Formeln von derselben Art, wie sie Verf. bisher aufstellte, mit dem einzigen Unterschiede vielleicht, dass seine bisher gebrauchten näheren Radicale in entferntere zerlegt sind.

Mir will es scheinen, als sei die früher von dem Verf. für die Diglycolamidsäure gegebene Formel weit leichter zu verstehen und zeige auch sowohl den Zusammenhang mit der Essigsäure als auch die chemische Structur im Sinne Butlerow's deutlicher als die neuen Formeln.

Wenn Verf. früher die Diglycolamidsäure durch die Formel

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C_2H_2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}C_2H_2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\H\end{array}\right.$$

ausdrückte, so hätte er consequentermassen die Diglycolsäure durch die Formel

$$\Theta\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C_2H_2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}C_2H_2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.$$

ausdrücken müssen und die Formel der Diglycolaminsäure wäre dann einfach diese gewesen:

$$\Theta\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C_2H_2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}C_2H_2\Theta\\H_2\end{array}\right\}N\end{array}\right.$$

Als ganz dasselbe bedeutend, aber vom Ammoniak- und Wassertypus absehend, lassen sich die folgenden relativen Constitutions-Formeln aufstellen:

Essigsäure

$$C_2H_3\Theta\,\Theta H \text{ oder } \begin{array}{l}CH_3\\C\Theta\Theta H\end{array} \text{ oder } \left\{\begin{array}{l}CH_3\\C\Theta\\\Theta H\end{array}\right.$$

Monochloressigsäure

$$C_2H_2Cl\Theta\,\Theta H \text{ oder } \begin{array}{l}CH_2Cl\\C\Theta\Theta H\end{array} \text{ oder } \left\{\begin{array}{l}CH_2Cl\\C\Theta\\\Theta H\end{array}\right.$$

Diglycolsäure

$$\begin{array}{l}C_2H_2\\C_2H_2\end{array}\Theta\begin{array}{l}\Theta\Theta H\\\Theta\Theta H\end{array} \text{ oder } \begin{array}{l}C\Theta\Theta H\\CH_2\\CH_2\\C\Theta\Theta H\end{array}\!\!\Theta \text{ oder } \left\{\begin{array}{ll}\overline{CH_2\Theta H_2C}\\C\Theta & \Theta C\\\Theta H & H\Theta\end{array}\right\}$$

Diglycolamidsäure

$$\begin{array}{l}C_2H_2\\C_2H_2\end{array}NH\begin{array}{l}\Theta\Theta H\\\Theta\Theta H\end{array} \text{ oder } \begin{array}{l}C\Theta\Theta H\\CH_2\\CH_2\\C\Theta\Theta H\end{array}\!\!NH \text{ oder } \left\{\begin{array}{ll}\overline{CH_2NHH_2C}\\C\Theta & \Theta C\\\Theta H & H\Theta\end{array}\right\}$$

Diglycolaminsäure

$$\begin{matrix} C_2H_2 \\ C_2H_2 \end{matrix} \Theta \begin{matrix} \Theta\Theta H \\ \Theta NH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C\Theta\Theta H \\ CH_2 \\ CH_2 \\ C\Theta NH_2 \end{matrix} \Theta$$

oder

$$\left\{\begin{matrix} CH_2\Theta H_2C \\ C\Theta \quad \Theta C \\ \Theta H \quad H_2N \end{matrix}\right\}$$

Die drei für eine jede Substanz aufgestellten, nur weniger oder mehr auseinandergelegten Formeln zeigen sofort den Zusammenhang der Abkömmlinge mit der Muttersubstanz und auf den ersten Blick den Unterschied der Diglycolamidsäure von der Diglycolaminsäure. In der ersteren sind zwei Aeq. Stickstoff an die Stelle von zwei At. Chlor in zwei Mol. Monochloressigsäure eingetreten und vereinigen die beiden Reste der letzteren zu einem Molekül, weil sie in atomer Verbindung mit einander sind. In der Diglycolaminsäure finden wir dagegen zwei, atom mit einander verbundene, Sauerstoffäquivalente an die Stelle von 2 Atomen Chlor in zwei Molekülen Monochloressigsäure und 1 Aeq. Stickstoff an die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff in einem Monochloressigsäurerest eingetreten. Die Formeln zeigen auch zugleich, dass die von dem Verf. angenommene absolute Isomerie in den beiden zuletzt genannten Säuren nicht besteht, weil in ihnen dieselbe Anzahl derselben Radicale nicht vorhanden ist, sondern gerade sehr verschiedene Radicale darin angenommen werden müssen: wenn man consequent alle Reste früherer Verbindungen, die zum Aufbau der letzten Producte Bausteine lieferten, als Radicale bezeichnet. Wenn man nur in beiden Säuren das stickstoffhaltige Radical, den Rest von Ammoniak ins Auge fasst, so wäre damit, dass in der Diglycolamidsäure nur NH, dagegen in der Diglycolaminsäure $NH_2$ enthalten ist, schon ein hinreichender Grund für eine Isomerie der beiden Säuren vorhanden, und man brauchte gar nicht zu fragen, ob der Stickstoff auch mit verschiedenen Aequivalenten Kohlenstoff verbunden ist.

Eine relative Constitutionsformel für die Asparaginsäure wäre etwa die folgende, wenn man sie mit Kolbe[1]) als eine Amidobernsteinsäure auffasst:

1) Vgl. diese Ztschr V 139.

$$\left.\begin{array}{l} \Theta H \\ C\Theta \\ CHNH_2 \\ CH_2 \\ C\Theta \\ \Theta H \end{array}\right.$$

Auch hier bemerkt man sofort einen Grund der Isomerie, trotzdem dass der Ammoniakrest in dieser wie in der Diglycolaminsäure $NH_2$ zusammengesetzt ist. Man kann von der Frage, ob die beiden gleich zusammengesetzten Reste $NH_2$ auch identisch sind, vor der Hand ganz absehen, wenn man nur berücksichtigt, dass das eine thätige Aeq. Stickstoff mit einem ganz anderen Kohlenstoffäq. verbunden ist, als in der Diglycolaminsäure.

Wenn Heintz auch die Asparaginsäure von dem Ammoniaktypus ableiten will, so wird er darin das einatomige typische Radical

$$C_4H_5\Theta_4 = \left.\begin{array}{l} C_4H_3\Theta_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \Theta_2 \text{ oder } \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta \\ CH \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{l} C\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array}\right\}$$

an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff annehmen und die Formel der Asparaginsäure so schreiben:

$$N\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta \\ CH \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{l} C\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array}\right\} \\ H \\ H \end{array}\right.$$

Damit könnte dann freilich auch die Isomerie erläutert werden, aber man müsste doch erst darüber nachdenken, worin die Einatomigkeit des bitypischen Radicals besteht.

Es geht aus diesen Bemerkungen hervor, dass zwar zur Aufstellung von typischen Formeln für complicirtere Verbindungen mehr Kunst gehört, als zur Aufstellung von relativen Constitutionsformeln, dass man aber zum Verständniss der ersteren auch mehr Nachdenken nöthig hat, als zum Verständniss der letzteren. Die Erleichterung des Verständnisses unserer Sprache ist aber, so scheint

es mir, die Aufgabe eines Jeden, der die Sprache lehrt. Und wenn man bedenkt, dass viele Typiker, wenn auch mit unausgesprochener Absicht, in ihren Formeln relative Constitutionsformeln geben, so darf man jedenfalls den Wunsch aussprechen, dass sie sich dazu bequemen möchten, das Einfache und Consequente dem Complicirten und Inconsequenten zu substituiren.

---

*Neubauer* und *Vogel*. **Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns.** 4te sehr verbesserte und bedeutend vermehrte Auflage. 1863. Wiesbaden, Kreidel's Verlag.

Die neu erschienene 4. Auflage dieser Anleitung zur Analyse des Harns bringt bei einem der vorhergehenden Auflage des Werkes gleichen Umfange einige nicht unwichtige Verbesserungen und Bereicherungen. Eintheilung und Plan, sowie ein grosser Theil des Textes entsprechen genau der 3. Auflage, ja selbst die Vorrede ist bis auf einen kurzen Passus dieser entlehnt, wichtige Vervollständigungen haben die Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure durch Titrirung mit Uranlösung, Bestimmung des Chlorgehalts durch salpetersaures Silber in titrirter Lösung und Bestimmung des Kreatinins im Harne erfahren.

Darstellung und Eigenschaften des Xanthins sind in dieser Auflage zum ersten Male geschildert und entsprechend den Arbeiten Neubauers über die Darstellung des Kreatinins aus dem Harne und seine Eigenschaften (Ann. Chem. Pharm. CXIX. 27) hat die Beschreibung dieses Körpers eine völlige Umarbeitung gegen früher erfahren. Wie vortrefflich die empfohlenen Darstellungs- und Bestimmungsmethoden sind, haben wir selbst mehrfach anzuerkennen Gelegenheit gehabt. Die Schilderung des Harnstoffs ist zweckmässig abgekürzt, die der Harnsäure dürfte wohl eine gleiche weitere Einschränkung vertragen, doch hat im Ganzen der Verf. es gerade in dieser Auflage vermieden, chemische Details zu geben, die keine directe Beziehung zur Aufsuchung und Erkennung der einzelnen Substanzen bis jetzt geboten haben. Zur Auffindung der Harnsäure wird vorgeschrieben, 10 bis 15 grm. des zu prüfenden Harns im Wasserbade abzudampfen, den Rückstand mit Alkohol zu extrahiren und die dabei nicht gelösten Substanzen mit Salz-

säure zu versetzen. Das Extrahiren mit Alkohol dürfte wohl meist überflüssig sein, aber geradezu bedenklich wäre es, wenn bei der Untersuchung obiger Harnmenge nach dieser Methode Harnsäure nicht gefunden wäre, zu behaupten, der untersuchte Harn enthalte keine Harnsäure. Gerade diejenigen Harne, deren Prüfung auf Harnsäure die Practiker am Häufigsten wünschen, sind sehr verdünnte, z. B. von Diabetikern und hier würde wohl in Berücksichtigung der grossen, täglich ausgeschiedenen Harnquantität zuweilen mindestens das Zehnfache der vom Verf. vorgeschriebenen Quantität zur Prüfung erforderlich sein, um einen genügenden Nachweis zu liefern. Nicht unwichtig wäre auch für den Mediciner eine Andeutung an diesem Platze, dass ein in der sauren Gährung befindlicher Harn bald fast den ganzen Harnsäuregehalt in Krystallen absetzt.

Ebenso wäre bezüglich der Darstellung der Hippursäure (p. 29) eine Andeutung nöthig, dass die nach der hier angegebenen Methode gewonnene Säure, besonders die beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltene gypshaltig sein wird; es ist diese Verunreinigung um so leichter zu übersehen, als die Krystallformen der Hippursäure und des Gypses sehr nahe übereinstimmen.

Die unglücklichen Harnfarbstoffe sind wohl aus Rücksicht auf einen Theil der medicinischen Practiker ausführlicher abgehandelt, als sie bis jetzt verdienen; das gilt besonders von dem Urohaematin Harleys, einem ohne Zweifel ganz unreinen Gemenge von Zersetzungsproducten, welches ausser dem Namen nichts Charakteristisches besitzt.

Der Nachweis der Ammoniakverbindungen im Harne durch Fällung des frischen Harns mit Bleiessig, Filtriren und Aufhängen eines feuchten Curcumapapierstreifens über der mit Kalkmilch versetzten Flüssigkeit in verschlossener Flasche ist eine der wichtigsten Bereicherungen der Prüfungsmethoden, die wir Neubauer zu verdanken haben. Die schnelle Ausführbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode lassen nichts zu wünschen übrig. Durch ihre Anwendung werden die älteren Angaben von Heintz und Andern, dass der Harn gewöhnlich etwas Ammoniaksalz enthalte, auf einem sicherern Wege als durch Fällung mittelst Platinchlorid bestätigt.

In der Schilderung der Eigenschaften des Albumins und seines Nachweises könnte noch Manches verändert werden. Es ist zunächst wohl nicht richtig, dass Albuminurie ohne Nierenerkrankung vorkomme, doch diess ist eine rein medicinische Frage. Unter den Proben auf Albumin sind manche nie anwendbare ausführlich geschildert und dabei eine der wichtigsten gar nicht erwähnt. Eine mit Essigsäure gut angesäuerte eiweisshaltige Flüssigkeit giebt eine gute flockige Gerinnung, wenn sie mit viel schwefelsaurer Natron- oder Kochsalzlösung versetzt und zum Kochen erhitzt wird. Wer aus Erfahrung weiss, dass keine Täuschung in chemischen Proben verderblicher und doch häufiger ist, als die, dass Eiweiss im Harne nicht aufgefunden wird, weil beim Kochen entweder etwas zu viel oder zu wenig Essigsäure zugesetzt war, der wird den Werth der Anwendung concentrirter Salzlösung zum Nachweis der Eiweissstoffe nicht unterschätzen. Ferner ist p. 54 angegeben, eiweisshaltiger Harn beginne bei 75° bis 80° sich zu trüben u. s. w., auf der folgenden Seite ist 70° als die Temperatur der ersten Trübung angegeben. Nur ein alkalischer Harn kann über 70° erst Trübung zeigen, die meisten Harne trüben sich, wenn sie eiweisshaltig sind, schon bei 50—60° und sind schon vor 72° coagulirt. Eine Angabe (p. 55), dass der Fall eintreten könne nach innerlicher Anwendung von Chlorwasserstoff oder Salpetersäure, dass der Harn diese Säuren in ungebundenem Zustande enthalte, hat sich aus den früheren Auflagen noch erhalten. Wir müssen gestehen, dass uns weder eine gründliche Untersuchung bekannt ist, welche den Nieren die Fähigkeit zuwiese, Mineralsäuren aus ihren Verbindungen frei zu machen, noch eine solche, welche im Blute freie Mineralsäuren nachgewiesen hat. Es ist dagegen eine wohlbekannte Thatsache, dass das Blut von Personen, denen concentrirte Schwefelsäure innerlich beigebracht ist, nicht einmal sauer reagirt, soweit es nicht zersetzt in den Gefässen stagnirt. So wenig es nun ferner auch bestritten werden kann, dass der Harn nach Eingabe freier ClH oder $SH_2\Theta_4$ u. s. w. gewöhnlich sehr stark sauer wird, so würde man doch alle bisher geltenden Ansichten über Prävalenz der Affinität in der Salzbildung umstossen, wenn man bei nachweisbarem reichen Gehalte des Harns an K,

Na, Ca, Mg und $PH_3O_4$ jene auch vorhandenen Säuren als frei betrachten wollte.

Auch hinsichtlich der Eigenschaften des Harnzuckers wäre manche weitere Andeutung wünschenswerth. Die grosse Beständigkeit des Zuckers im diabetischen Harne selbst bei Blutwärme, die schnelle Zersetzung in alkalischer Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur sind nicht unwichtige Momente. Auch haben wir die Harnzucker-Chlornatrium-Verbindung nie in 4seitigen Doppelpyramiden, sondern stets in 6seitigen Doppelpyramiden oder durch hemiedrische Ausbildung in spitzen Rhomboëdern, die an den in der Hauptaxe liegenden Ecken durch die Flächen eines stumpfern Rhomboëders zugespitzt sind, gesehen. Die Krystalle scheinen auf den ersten Blick in das hexagonale System zu gehören. Die von Krause angegebene Reaction auf Zucker mittelst Chromsäure (p. 61) hätte wohl füglich wegbleiben dürfen, ebenso die Methode des Nachweises kleiner Zuckermengen von Lehmann (p. 60), die gegen alle Principien einer genaueren Untersuchung verstösst. P. 63 ist eine Methode zur Auffindung kleiner Zuckermengen angegeben, die dem Nichtkenner wegen ihrer Umständlichkeit und scheinbaren Genauigkeit vielleicht recht imponirt, die aber nach unserer Ansicht sicherlich den Nachweis des Zuckers nicht liefern wird, wenn er nicht trotz Ammoniak u. s. w. durch deutlichen Oxydulniederschlag bei Anstellung der Trommer'schen Probe sich zu erkennen giebt. Beim Abdampfen des Harns wird ein Theil des Zuckers zerlegt, ein noch grösserer beim Fällen und Stehenlassen mit Aetzkalilösung. Für sehr geringen Zuckergehalt ist also die Methode nicht anwendbar, für grösseren überflüssig.

Die Vorschriften zur Auffindung der Gallensäuren zeigen die Mängel der Neukomm'schen Arbeit, die in der Absicht geschrieben war, nachzuweisen, dass die vom Ref. zuerst im icterischen Harne aufgefundenen Gallensäuren eigentlich nicht darin existirten, oder dass wenigstens die Methode des Nachweises nichts tauge. Will man nur schliesslich die Pettenkofer'sche Probe machen und sich auf diese verlassen, so kann man die Methode sehr abkürzen, doch darüber hat Ref. sich bereits mehrfach ausführlich ausgesprochen.

Die Bestimmung der feuerbeständigen Salze, welche der Harn enthält, durch Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen bis zur Entfernung der Kohle ist bekanntlich durchaus ungenügend; der Verf. giebt selbst die Fehlerquellen an, ohne ihre Tragweite zu ermessen.

Die Bestimmung der Farbe des Harns nach Vogel's Tabelle ist eine selbst für Augen, die an Farbenvergleichungen gewöhnt sind, kaum zu leistende Aufgabe. Mit einem Farbenmuster auf Papier gemalt eine Flüssigkeit im durchfallenden Lichte zu vergleichen, erfordert so viel Abstractionen, dass die Bestimmung nur äusserst oberflächlich werden kann. Ausserdem ist es auch bekannt, dass im Harne mehrere Farbstoffe aufzutreten pflegen, und schliesslich ist zu fragen, was kann man möglicher Weise durch eine solche Bestimmung erreichen, so lange man nicht das Geringste über die Farbstoffe selbst und über ihre Beziehung zu den Körperzuständen kennt!

Die Titrirung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid ist wohl aus Pietät stehen geblieben; die Titrirung der Säure mit Uranlösung ist von Neubauer zuerst nach allen Richtungen in der Weise sicher gestellt, dass sie recht genaue Resultate liefert, und wie wir uns öfter überzeugt haben, der Wägungsbestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia an Genauigkeit kaum nachsteht.

Der Verf. verwirft die Titrirung des Chlors im Harn mit Silberlösung und chromsaurem Kali ohne vorherige Veraschung, sowie es früher auch Mohr schon ausgesprochen.

Es ist wohl richtig, dass einerseits in manchen Fällen durch die Harnsäure und andere Stoffe, entweder durch Reduction von Silber oder durch Fällung eines Theils desselben die Bestimmung etwas zu hoch ausfällt, auch kann sie in manchen Harnen wegen eintretender starker Reduction von Silber gar nicht ausgeführt werden, doch sind frische Harne fast immer leicht und schnell damit zu titriren, der Fehler sehr unbedeutend, und bei der Veraschung kann leicht Entweichen von Chlormetallen eintreten und somit die Bestimmung zu niedrig ausfallen.

Aus dem ganzen Werke haben wir aber die Ueberzeugung gewonnen, dass, wenn auch ausser den besprochenen Mängeln manche nicht zu erwähnende andere Angaben verändert zu wünschen wären, das ganze Buch mit dem sorgsamsten Fleisse und grosser Genauigkeit ausgearbeitet ist und dem Mediciner eine zuverlässige Anleitung in den chemischen wichtigeren Untersuchungen des Harns gewährt, zu denen die medicinische Praxis ihm reichlich Gelegenheit und Aufforderung bietet.

Der zweite Theil des Werkes, von Vogel bearbeitet, entzieht sich durch seinen Gegenstand der Beurtheilung an diesem Orte. Das Buch ist von Druckfehlern sehr gut freigehalten.

Tübingen. Hoppe-Seyler.

# Ueber Bichlorbenzol.

Von *Hugo Müller*.

(Eingesandt am 26. Dezember 1863.)

Bei einer früheren Gelegenheit [1]) habe ich bereits angegeben, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Benzol in Gegenwart von Jod, geringe Mengen von Jodsubstitutionsproducten abgerechnet, sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff nur die Chlorderivate der Reihe $C_6H_5Cl$, $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$ etc. bilden.

Kürzlich habe ich das Endglied dieser Reihe, die Verbindung $C_6Cl_6$ [2]) beschrieben und unterdessen nun auch die zweite Verbindung $C_6H_4Cl_2$ in reinem Zustande abgeschieden und analysirt.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt ohne Schwierigkeit und die wohlcharakterisirten Eigenschaften desselben gestatten ihn leicht in reinem Zustande darzustellen. Zu diesem Zwecke bringt man in etwa 4 Th. Benzol 1 Th. Jod und leitet Chlorgas in die Lösung; so bald das Jod in Monochlorid verwandelt ist, beginnt die Einwirkung unter Wärmeentwicklung und man setzt diese Operation so lange fort bis eine herausgenommene Probe des Benzols in Wasser leicht zu Boden sinkt. Das Product wird mit kaustischer Sodalösung gewaschen und die schwere ölige Flüssigkeit einer fraktionirenden Destillation, am besten in einer Kolbenretorte [3]) unterworfen. Es geht gewöhnlich zuerst etwas Benzol über, welchem dann in höherer Temperatur das Chlorphenyl folgt; hat endlich der Rückstand einen Kochpunkt von circa 160° erreicht, so ist gewöhnlich schon einfaches Abkühlen mit Eis hin-

1) Diese Zeitschrift. V, 99.

2) Diese Zeitschrift. VII, 40.

3) Ich bezeichne mit Kolbenretorte die jetzt ziemlich allgemein eingeführte Vorrichtung, welche aus einem Kolben besteht, der durch Anschmelzen eines Seitenrohrs an dem obern Theile des ziemlich langen Halses in eine Art tubulirte Retorte verwandelt ist.

reichend das gebildete $C_6H_4Cl_2$ im krystallisirten Zustande abz scheiden. Es versteht sich von selbst, dass die Ausbeute von d Quantität des angewandten Chlors abhängt und im Falle zu wen $C_6H_4Cl_2$ gebildet ist, hat man die Operation mit Chlor und J zu wiederholen. Die resultirende blättrige krystallisirte Masse wi durch Abgiessen in der Kälte möglichst gut von dem flüssig Oele getrennt und durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol g reinigt.

Das Bichlorbenzol ist ein schön krystallisirter Körper, welch bei 53° schmilzt und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur se merklich verflüchtigt und daher in geschlossenen Gefässen prachtvollen anscheinend rechtwinkligen, grossen vierseiten Tafe sublimirt. Bei 172° kocht es und destillirt ohne Zersetzung. I besitzt einen sehr angenehmen an Benzaldehyd erinnernden sti lichen Geruch. Im Aussehen und Geruch lässt es sich von d von Couper entdeckten entsprechenden Bromverbindung $C_6H_4B$ fast nicht unterscheiden, löst sich aber viel leichter wie diese Alkohol und mischt sich mit jeder Menge von über 53° erhitzte absoluten Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoho schen Lösung verflüchtigt sich ein grosser Theil mit dem Alkoh

Aus dem Bichlorbenzol mittelst Natrium die Verbindung $C_6$ abzuscheiden ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, ich werde ab diesen Versuch mit grösseren Mengen Material wiederholen. Eben hat der Versuch aus Bichlorbenzol die analogen Derivate dar stellen, welche Naquet bei der Behandlung des Bichlortoluols m alkoholischer Kalilösung erhalten hat, bis jetzt noch nicht zu ein günstigen Resultat geführt. Es scheint, dass die für die Phen verbindungen charakteristische Indifferenz auch durch Einführu von 2 Cl nicht wesentlich modificirt wird.

---

## Ueber das Verhalten von Acetylen zu Brom.

Von *Hugo Müller*.

Vor einiger Zeit versuchte ich aus gewöhnlichem Londoner Stei kohlengas Acetylen abzuscheiden und leitete mit Hülfe ein

Wassertrommelaspirators das Gas durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wodurch nach einiger Zeit etwa ein Kilogramm der bekannten rothen Acetylenkupferverbindung erhalten wurde.

Die rothe Verbindung wurde durch Decantiren gewaschen und in einen Kolben zum Zweck der Abscheidung des Acetylens mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, und das sich entwickelnde Gas in einem Gasbehälter aufgefangen.

Das Wasser des Gasbehälters hatte eine nicht unbedeutende Menge des Gases absorbirt, aber dennoch stand die Ausbeute an Acetylen in keinem Verhältniss zur Menge der angewandten Kupferverbindung. Letztere war ganz frisch und anscheinend noch unzersetzt, überhaupt hatte dieselbe alle die dieser Acetylenkupferkupferoxydulverbindung zugeschriebenen Eigenschaften.

Da der Zweck meines Versuchs zunächst die Darstellung von Bromacetylen war, so leitete ich das erhaltene Gas langsam durch einen Brom enthaltenden Kugelapparat und da ich eine sehr energische Einwirkung erwartete, wurde derselbe mit Eis abgekühlt. Das Gas passirte durch das Brom ohne sichtbare Einwirkung und es wurde daher das Eis entfernt, aber selbst in gewöhnlicher Sommertemperatur konnte nichts wahrgenommen werden, was auf eine Verbindung des Broms mit dem Gase schliessen liess. Selbst nachdem das Brom gelinde erwärmt worden, liess sich eine Absorption des Gases nicht bemerken.

Da dieses Verhalten so sehr abweicht von dem, welches Berthelot angiebt, so vermuthete ich, dass das Gas vielleicht eine grössere Beimengung von Kohlenoxyd enthielt, aber der Versuch zeigte, dass dieses nicht der Fall war, und das durch verdünnte Kalilösung von Brom befreite Gas hatte auch ganz den charakteristischen Geruch des Acetylens, brannte mit sehr leuchtender Flamme und in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet, gab es sofort wieder die rothe Verbindung.

Als endlich das im Kugelapparat befindliche Brom in verdünnter Sodalösung aufgelöst wurde, blieb eine sehr geringe Menge einer schweren ölartigen Flüssigkeit, welche möglicherweise Bromacetylen war, die Quantität derselben war aber zu gering, um dieses zu constatiren.

Berthelot giebt schon an, dass sich das Acetylen mit Chlo zuweilen zu einer ölartigen Flüssigkeit verbinde, während es ge wöhnlich, mit diesem Gas gemengt, sich entzündet.

---

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Kasan.

(Eingesandt am 7. Januar 1864.)

## 1. Ueber Allylalkoholbromid und die Isomerie einiger Substanzen der Propylreihe.

Von W. *Morkownikoff.*

Nachdem Kekulé gezeigt hat, dass man durch directe Vereinigung der zweibasischen, ein ungesättigtes Molekül vorstellenden Säuren, mit Wasserstoff oder Brom leicht zu den zweibasischen Grenzsäuren übergehen kann, wurde es klar, dass die ungesättigten Moleküle, indem sie sich mit anderen Molekülen verbinden, überhaupt neue gesättigte, oder der Grenze näher stehende Moleküle bilden können. Es liess sich zugleich voraussehen, dass z. B die gebromten Derivate, welche einerseits durch Substitution des Wasserstoffes der Grenzverbindungen, andererseits durch directe Vereinigung von Brom mit den entsprechenden ungesättigten Substanzen entstehen, empirisch gleich zusammengesetzt sein würden. Die Thatsachen lehren, dass solche Substanzen entweder immer identisch (wie Iodäthyl, aus Alkohol oder aus Aethylen bereitet), oder isomer (wie Iodamyl und Amyleniodhydrat) sein können.

Nimmt man den Begriff über die chemische Structur als Grundlage theoretischen Betrachtungen an, so wird es in vielen Fällen möglich, die Zahl der Isomeren vorauszusagen, die experimentellen Belege dafür sind aber noch sehr mangelhaft und in den meisten Fällen, wo man mehrere unter sich wirklich isomere (dieselbe Anzahl unter sich direct verbundener Kohlenstoffatome enthaltende) Körper hat bleibt es unbestimmt, welchen theoretisch-möglichen Fall der chemischen Structur die vorliegende Substanz vorstellt. Demnach scheint es der Mühe werth zu sein, jede Beobachtung, betreffend die Identität oder die Isomerie von Substanzen, welche verschiedenen Ur

sprungs sind und dabei gleiche empirische Zusammensetzung haben, zu notiren. Von diesem Gedanken geleitet, wollte ich den durch Addition von Brom und Allylalkohol entstehenden Körper, dessen Bildung schon Kekulé vorausgesehen hat, mit seinem isomeren Dibromhydrin vergleichen. Während ich aber mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschienen die Arbeiten von Linnemann über die Addition des Wasserstoffes zum Acrolein und des Broms zum Aceton. Da ich auf diese Weise mich mit Linnemann beinahe auf demselben Wege sah, so habe ich vorgezogen, von den meisten der angefangenen Versuche abzustehen und deren Ergebnisse, so unvollkommen sie auch sind, im Nachstehenden mitzutheilen.

Die Bereitung von Allylalkohol geschah nach der von Hoffmann und Cahours angegebenen Methode: die Reaction wurde in einem mit einem abwärtsstehenden Liebig'schen Kühler versehenen Kolben vorgenommen, indem man die ätherische Lösung von Iodallyl zu dem sich in dem Kolben befindenden oxalsauren Silber allmälig zusetzte. Zuletzt wurde die Mischung eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Der durch fractionirte Destillation rein erhaltene Oxalsäureallyläther wurde auf gewöhnliche Weise durch Ammoniak zersetzt.

Der reine Allylalkohol vereinigt sich mit Brom unter Zischen und Wärmeentwickelung, so dass es rathsam erscheint, für diese Reaction eine wässrige Allylalkohollösung anzuwenden. Die Quantität des in die Vereinigung tretenden Broms entspricht genau der Gleichung

$$C_3H_6\Theta + Br_2 = C_3H_6Br_2\Theta.$$

Die gebildete Verbindung scheidet sich unter dem Wasser als ein farbloses Oel aus. — Nachdem dieselbe über geschmolzener Potasche getrocknet, kocht sie ungefähr bei 219°, erleidet aber bei der Destillation eine theilweise Zersetzung. — Dieser letztere Umstand bewog mich, die Analyse direct mit dem rohen Producte auszuführen, woraus sich die ungenügende Uebereinstimmung der erhaltenen mit den theoretischen Zahlen erklären lässt.

1) 0,4870 grm. Substanz gaben nämlich 0,1420 Wasser und 0,3195 Kohlensäure.

2) 0,2325 grm. Substanz gaben 0,3940 Bromsilber.

Daraus ergiebt sich folgender Procentgehalt:

| | gefunden | berechnet |
|---|---|---|
| C = | 17,89 | 16,51 |
| H = | 3,24 | 2,75 |
| Br = | 72,10 | 73,39 |

Diese Zahlen und die Quantität des zu der Reaction angewandten Broms lassen übrigens über die Formel der Substanz keinen Zweifel.

Behandelt man diesen Körper, den man Allylalkoholbromid nennen kann, mit mässig concentrirter Aetzkalilösung, so liefert er, gleich dem isomeren Dibromhydrin, Glycerin. Durch die Einwirkung von Natriumamalgam wird das Allylalkoholbromid in eine die Eigenschaften des Allylalkohols besitzende Flüssigkeit verwandelt. Die Reaction besteht hier also einfach in der Abscheidung des Broms.

Als das Dibromhydrin des Vergleichs halber auch mit dem 2 Procent Natrium enthaltenden Amalgam und Wasser behandelt wurde, erhielt man eine Lösung, aus welcher sich durch Destillation ein unter 100° siedendes Product abscheiden liess. Letzteres wurde noch eine Zeit lang mit Natriumamalgam behandelt, dann aus dem wässrigen unter 100° gesammelten Destillate mittelst Glaubersalz abgeschieden, über geschmolzener Potasche getrocknet und rectificirt. Es ging zwischen 90° und 100° über, besass alle äusseren Eigenschaften des Allylalkohols und vereinigte sich, gleich diesem, direct mit Brom.

Metallisches Zink mit verdünnter Schwefelsäure wirken auf Allylalkoholbromid und Bromhydrin gleich dem Natriumamalgam.

Diese Beobachtungen machen die Identität des Allylalkoholbromids mit dem Dibromhydrin sehr wahrscheinlich; da aber, wie ich es weiter unten zeigen werde, die Existenz sehr feiner, vielleicht kaum bemerkbarer Isomeriefälle a priori nicht unwahrscheinlich ist, so wage ich nicht, mich über diesen Gegenstand definitiv auszusprechen. — Die Abscheidung von Brom ohne Substitution halte ich für nicht uninteressant; wäre nämlich der Körper $C_3H_6Br_2O$ zweifach gebromter Propylalkohol, so müsste man erwarten, dass entsprechend der Umwandlung des Monochlorhydrins in Propylglycol (Lourenço), derselbe sich durch die Einwirkung von nas-

cirendem Wasserstoffe, in Propylalkohol überführen lassen würde. Die beschriebenen Versuche zeigen noch ausserdem, dass der Allylalkohol durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe kaum in Propylalkohol umgewandelt werden kann, und dieses Resultat ist um so auffallender, da doch die Versuche von Linnemann gezeigt haben, dass das Acrolein. unter Aufnahme von Wasserstoff, zwei verschiedene isomere Propylalkohole liefert.

Wäre es gelungen, in dem Körper $C_3H_6Br_2\Theta$ das Brom durch Methyl zu ersetzen, so würde man eine mit dem Amylalkohol identische oder isomere Substanz erhalten haben. Der Versuch hat indessen gezeigt, dass das Zinkmethyl, indem es auf Allylalkoholbromid oder Dibromhydrin einwirkt, nicht das Brom, sondern vielmehr den Wasserrest dieser Körper angreift. Zinkmethyl wirkt auf beide gebromte Substanzen sehr energisch ein, so dass man genöthigt ist, die genannten Körper in einer ätherischen Lösung zusammenzubringen. Es entwickelt sich bei dieser Reaction ziemlich viel von brennbarem Gase und bildet sich eine weisse starre Masse, welche mit Wasser unter Entwickelung von Wärme und brennbarem Gase wieder das gebromte, seinen früheren Kochpunct besitzende Product und Zinkoxyd liefert. Die Reaction lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die Gruppe $(CH_3\overset{''}{Zn})'$ gleich einem Alkalimetalle den Wasserstoff des Wasserrestes ersetzen kann:

$$C_3H_5Br_2,H\Theta + (CH_3)_2Zn = \left.\begin{matrix} C_3H_5Br_2 \\ (ZnCH_3)' \end{matrix}\right\} \Theta + CH_4$$

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5Br_2 \\ (CH_3Zn) \end{matrix}\right\} \Theta + H_2\Theta = C_3H_5Br_2,H\Theta + CH_4 + Zn\Theta$$

Lässt man das Zinkmethyl statt auf Allylalkoholbromid, auf das durch Addition von Brom zum Allyläthyläther entstehenden Aethylin $\left.\begin{matrix} C_3H_5Br_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$ einwirken, so scheint die Reaction eine andere Richtung zu nehmen und es wird ziemlich viel Bromzink gebildet.

---

Aus rein theoretischen Gründen hat man das Recht, die Existenz mehrerer Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6Br_2\Theta$ vorauszusetzen. Wir wissen jetzt nämlich, dass es wenigstens zwei isomere Propylalkohole giebt, und zwar die Existenz nur zweier

Propylalkohole ist wirklich, wie es schon Kolbe und Butlerow bemerkten, theoretisch möglich. Die chemische Structur dieser Alkohole kann z. B. durch folgende zwei rationelle Formeln versinnlicht werden:

$$\left.\begin{matrix}C''H_2[C''H_2(C''H_3)]' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C''H(C''H_3)_2' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$$

Die Erste dieser Formeln zeigt die Structur des gewöhnlichen Propylalkohols und den Weg, auf welchem er synthetisch gebildet werden kann, die zweite Formel stellt den von Friedel erhaltenen Alkohol vor. Die durch diese Formeln ausgedrückte Vertheilung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in der Gruppe $(C_3H_7)'$ (Propylradical) kann vielleicht auf den ersten Blick etwas willkürlich erscheinen.

Vergleicht man aber das Propyl mit dem ihm verwandten Propionyl $(C_3H_5\Theta)'$ das von allen Chemikern als $[C\Theta(C_2H_5)]'$ betrachtet wird, so ist es leicht einzusehen, dass dem nicht so ist und dass der Hauptunterschied der zwei isomeren Propylradical in der Quantität jenes Wasserstoffes besteht, welcher mit dem den Wasserrest bindenden Kohlenstoffatome vereinigt ist, und die Fähigkeit besitzt, beim Uebergange des gewöhnlichen Propylalkohols in Propionsäure gegen Sauerstoff ausgetauscht zu werden. Von den angeführten zwei Formeln der Propylalkohole ausgehend, sieht man nun die Möglichkeit der Existenz folgender vier gesättigten Moleküle, deren empirische Zusammensetzung $C_3H_6\Theta$ ist

| Aceton | Propylenoxyd | Formoäthylketon oder Propionaldehyd | |
|---|---|---|---|
| $C\Theta(CH_3)_2$ | $\left.\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle \Theta$ | $CH\Theta[CH_2(CH_3)]'$ | $\left(\begin{matrix}CH \\ CH_2\end{matrix}\Theta\right)'(CH_3)'$ |

Drei dieser Körper sind bereits bekannt, der vierte, der, wenn er wirklich existirt, seinen Eigenschaften nach dem Propionaldehyd wahrscheinlich nahe stehen wird, ist noch zu entdecken. Dass das Propionaldehyd nichts anderes als Formoäthylketon ist und dass die Aldehyde im Allgemeinen Formoketone sind, beweist schon ihre von Piria entdeckte allgemeine Bildungsart. — In allen 4 oben angeführten gesättigten Körpern ist das Sauerstoffatom mit seinen

beiden Affinitätseinheiten direct mit dem Kohlenstoffe verbunden, nun ist aber auch noch der Fall möglich, dass die Substanz $C_3H_6\Theta$, wie der Allylalkohol, einen Wasserrest enthält und zwei freie Affinitätseinheiten besitzt. — Solche Körper stellen den Propylalkohol vor, der 2H aus dem Radicale verloren hat, und es ist nicht schwer einzusehen, dass für die zwei oben angegebenen Propylalkohole nicht mehr und nicht weniger als folgende neun verschiedene Fälle solches Verlustes möglich sind:

| 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|
| $\overset{''}{C}\left.\begin{matrix}[(CH_2)(CH_3)]\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ | $\overset{''}{C}H[(CH_2)(\left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta)]$ | $\overset{''}{C}H[(\left.\begin{matrix}CH\\ H\end{matrix}\right\}\Theta)(CH_3)]$ |
| 4. | 5. | 6. |
| $\overset{'}{C}H_2[(\left.\begin{matrix}\overset{'}{C}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta)(CH_3)]$ | $\overset{'}{C}H_2[(\left.\begin{matrix}CH\\ H\end{matrix}\right\}\Theta)(CH_2)]$ | $\overset{'}{C}H\left.\begin{matrix}[(CH_2)(CH_2)]\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ |
| 7. | 8. | 9. |
| $\overset{'}{C}H\left.\begin{matrix}[(\overset{'}{C}H)(CH_3)]\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ | $CH\left.\begin{matrix}[\overset{''}{C}(CH_3)]\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ | $\overset{'}{C}H_2[(\overset{'}{C}H)(\left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta)]$ |

Hier wird nämlich die Isomerie nicht nur durch die Vertheilung der Wasserstoffatome und des Wasserrestes gegen Kohlenstoffatome, sondern auch durch die Vertheilung der freien Affinitätseinheiten bedingt. Einem jeden dieser Isomeren muss ein Bromid $C_3H_6Br_2\Theta$ entsprechen. Ich will nicht behaupten, dass alle diese Isomeren wirklich existenzfähig sind, und es lässt sich wohl denken, dass einige derselben, wie es schon die Formeln zeigen und wie es sich besonders aus dem Vergleiche der ersten Formel mit der des Propylaldehyds ergiebt, mit besonderer Leichtigkeit vielleicht schon im Momente der Entstehung, in Propylaldehyd oder andere gesättigte mit ihnen isomere Moleküle übergehen können. Solche Uebergänge sind übrigens für Allylverbindungen schon längst bekannt. Welche von diesen Formeln dem bekannten gewöhnlichen Allylalkohole gehört, ist gegenwärtig schwer zu entscheiden. Meiner Ansicht nach scheint es aber nicht unwahrscheinlich zu sein, dass die chemische Structur dieses Alkohols die durch die Formel

$\overset{''}{C}\left.\begin{matrix}[(CH_2)(CH_3)]\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ ausgedrückte ist

Weiter kann das Glycerin als Dioxypropylalkohol angesehen werden und leitet man seine Formel von denen der Propylalkohole ab, so kommt man zu folgenden fünf verschiedenen Fällen:

I.

$$\overset{\prime\prime\prime}{C}\left.\begin{matrix}[(CH_2)(CH_3)]' \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

II.

$$\overset{\prime\prime\prime}{C}H\left.\begin{matrix}[(CH_2)\left(\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)]' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

III.

$$\overset{\prime\prime\prime}{C}H\left.\begin{matrix}[\left(\left.\begin{matrix}CH\\H\end{matrix}\right\}O\right)(CH_3)]' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

IV.

$$\overset{\prime\prime}{C}H_2\left.\begin{matrix}[\left(\left.\begin{matrix}C\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)(CH_3)]' \\ H\end{matrix}\right\}O$$

V.

$$\overset{\prime\prime}{C}H_2\left.\begin{matrix}[\left(\left.\begin{matrix}CH\\H\end{matrix}\right\}O\right)\left(\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)]' \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Man sieht, dass die durch diese Formeln ausgedrückten Isomeriefälle, wie die isomeren Allylalkohole, sich bald mehr, bald weniger von einander entfernen. Einige derselben stellen beinahe identische Substanzen vor. Jedenfalls wird aber der Fall I, wo die 3 Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms mit Sauerstoff gesättigt sind, von dem Falle V, in welchem jedes der 3 Kohlenstoffatome der Wirkung je einer Sauerstoffaffinitätseinheit unterliegt, wesentlich verschieden. Weniger unter sich verschieden sind die Fälle I, II und III, noch weniger die Fälle II und IV.

---

Die im Vorhergehenden gebrauchten Formeln, mittelst welcher ich den vermuthlichen Unterschied zwischen den Isomeren auszudrücken gedachte, können auch als Substitutionsformeln angesehen werden, ähnlich denen, durch welche Kolbe seine Ansichten über die Isomerie zu versinnlichen sucht. — Ich muss aber bemerken, dass meine Formeln nicht anders als im Sinne der chemischen Structur zu verstehen sind, während Kolbe zuweilen eine weniger bestimmte Bedeutung seinen Formeln beizulegen scheint und dadurch, wie ich glaube, manchmal zu nicht ganz richtigen Schlüssen geführt wird. So sucht er bekanntlich die Isomerie der Milchsäuren und ihrer Analogen durch die Annahme zu erklären, dass der Sauerstoff der Kohlensäure gegen verschiedene isomere Radicale, wie z. B. Oxymethyl und Methoxyl ausgetauscht werde. Demgemäss glaubt

Kolbe die Existenz zweier Glycolsäuren[1]) annehmen zu dürfen. „Aus Methyl sagt Kolbe, kann nun auf zweierlei Weise die zwei Sauerstoffatome mehr enthaltende Oxyverbindung $C_2H_3O_2$ hervorgehen, nämlich einmal dadurch, dass das Oxyl $HO_2$ für eines der gleichwerthigen Wasserstoffatome des Methyls in gleicher Weise substituirend eintritt, wie ein Atom Chlor im einfach gechlorten Methyl als Substitut von einem Atom Wasserstoff fungirt, und zweitens dadurch, dass das Methyl, als solches, den Wasserstoff des Oxyls substituirend, ein dem Oxyl homologes Methyloxyl bildet." — Will man sich aber über die wahre Bedeutung einer solchen Annahme Rechenschaft geben, so braucht man nur die durch die zwei angeführten Formeln versinnlichte Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung einzelner Atome genauer zu betrachten. Dann ist es leicht einzusehen, dass diese Formeln eigentlich nur einen längst bekannten Fall der Metamerie ausdrücken, und dass die zweite derselben nichts Anderes als den sauren Kohlensäureäther (Methylkohlensäure) vorstellt. Man kann sich namentlich wirklich zwei verschiedene Gruppen $(\text{C}H_3\Theta)'$ denken, ist aber ein solches Radical durch den Eintritt des Wasserrestes $(H\Theta = HO_2)$ für den Wasserstoff des Methyls entstanden, so gehört darin die wirksame Affinitätseinheit dem Kohlenstoffe $(\overset{''}{\text{C}}H_2(H\Theta)')'$, und das Oxymethyl, indem es auf eine andere die freie Kohlenstoffatfinität besitzende Gruppe einwirkt, kann in der That den Uebergang zu einem der nächst höheren genetischen Reihe gehörenden, und die Gruppe $\overset{VI}{\text{C}}_2$ einschliessenden Körper bedingen. So würde man z. B. durch den Eintritt des Oxymethyls für ein Atom Chlor im Chlorkohlenoxyde das Chloranhydrid der Glycolsäure $\text{C}\overset{''}{\Theta}(\text{C}H_2H\Theta)'Cl$ erhalten. Die andere mit dem Namen Methoxyl bezeichnete Gruppe $[(\text{C}H_3)'\Theta]'$ hat andererseits, wie es schon ihre Entstehungsart zeigt, eine Verwandtschaftseinheit des Sauerstoffes frei, und nur vermit-

1) $HO[C_2{}^{H_2}_{HO_2}(C_2O_2)]O$ Oxymethylkohlensäure.

$HO[C_2H_3O_2(C_2O_2)]O$ Methoxylkohlensäure.

telst dieser kann sie mit den anderen Radicalen gebunden werden. Zu der Bildung der Gruppe $\overset{VI}{C_2}$, die in der Glycolsäure vorhanden, liegt hier kein Grund vor, und ist z. B. dieses Methoxyl für ein Chloratom in das Phosgengas eingetreten, so wird man den Methylphosgenäther $\left.\begin{matrix}CO\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle O \atop Cl$ erhalten, aus welchem durch die Substitution des Chlors durch den Wasserrest nicht etwa die Entstehung der Glycolsäure, sondern nur die der Methylkohlensäure gedacht werden kann.

Leitet man die Glycolsäure, mit Kolbe, von dem Typus der Kohlensäure ($C_2O_4$) ab, so genügt dieser Typus, um die Bildung der Oxymethylkohlensäure (Kolbe) zu erklären: das Oxymethyl enthält nämlich schon einen Wasserrest und zur Bindung von HO braucht man, nach Kolbe, keine freie Verwandtschaft. Für die Ableitung der Formel der Methoxylkohlensäure (Kolbe), wo die Substitution des Wasserstoffes in dem Oxyl (Wasserrest) durch Methyl vor sich geht, muss man aber nothwendig das hypothetische Kohlensäurehydrat als Typus annehmen. Vergleicht man nun die Substitution vermittelst welcher Methoxylkohlensäure gebildet werden muss, mit der, welche Methylkohlensäure hervorbringt, so wird man nach Kolbe etwa folgende Gleichungen haben müssen:

für Methoxylkohlensäure

$$HO,HO_2[C_2O_2]O + C_2H_4O_2 = HO,C_2H_3O_2[C_2O_2]O + 2HO$$

für Methylkohlensäure

$$2HO[C_2O_2]O_2 + C_2H_4O_2 = HO,C_2H_3O[C_2O_2]O_2 + 2HO.$$

Offenbar besteht der Unterschied zwischen diesen zwei Fällen nur darin, dass der Sauerstoff ($O = 8$) ein Mal auf der rechten, das andere Mal auf der linken Seite der Klammern steht. Will man aber dieser Vertheilung des Sauerstoffes in den Formeln eine wirkliche Bedeutung zuschreiben, so müssen consequenter Weise zwei verschiedene hypothetische Kohlensäurehydrate $HO,HO_2[C_2O_2]O$ und $2HO[C_2O_2]O_2$, so wie ein Unterschied zwischen den Gruppen $HO_2$ und $HO,O$ angenommen werden. Wenn Kolbe zwischen dem Oxymethyl und dem Radicale der Amidobenzoesäure einerseits, so wie dem Methoxyl und dem Radicale der Carbanilidsäure anderer-

seits eine Parallele führt, so hat er vollkommen Recht; diese Parallele selbst kann aber nur die Ansicht, dass die Methoxylkohlensäure resp. Aethoxylkohlensäure etc. mit den entsprechenden Aetherkohlensäuren identisch sind, bestätigen. Der Unterschied zwischen diesen Letzteren und den Säuren der Milchsäurereihe ist in der That derselbe, wie zwischen der Amidobenzoesäure und Carbanilidsäure: in der Amidobenzoesäure und den Säuren der Milchsäurereihe wie in Aethylamin, Anilin etc. sind alle Kohlenstoffatome unter sich direct, in der Carbanilidsäure und den Aetherkohlensäuren dagegen, wie im Trimethylamin Methylanilin etc. theilweise indirect, vermittelst anderer polygenen Atome, verbunden.

---

## 2. Ueber Kohlensäureäthylphenyläther.

Von Stud. *M. Fatianoff.*

Auf Veranlassung des Prof. A. Butlerow habe ich das Verhalten des Aethylphosgenäthers zu einigen anderen Substanzen geprüft. Dieser Aether wurde vermittelst eines mit einem Glashahne versehenen Trichterrohrs zu einer äquivalenten Menge von Kaliumphenylat allmälig zugesetzt, woranf die Reaction rasch, unter Erwärmung und Abscheidung von Chlorkalium, erfolgte. Nachdem die Mischung eine Zeitlang im Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser versetzt worden, fiel eine Oelschicht nieder. Dieses Oel wurde gesammelt über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Dabei ging der grösste Theil desselben gegen 234° (corrigirt) über, das Thermometer blieb aber nicht stehen, sondern stieg fortwährend, obgleich langsam, weiter, während die Substanz eine theilweise unbedeutende Zersetzung zu erleiden schien. Die Analyse lieferte folgende Zahlen: 0,3670 grm Substanz gaben 0,8817 Kohlensäure und 0,2025 Wasser.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_9H_{10}O_3$.

| | | gefunden | berechnet |
|---|---|---|---|
| C | = | 65,50 | 65,06 |
| H | = | 6,13 | 6,02 |
| O | = | 28,37 | 28,92 |

Es war Kohlensäurephenyläthyläther $\begin{matrix}C_6H_5\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}$; denn bei
chen mit Barytwasser wurde er leicht unter Bildung von A
alkohol, Phenol und Kohlensäure resp. Baryumphenylat und
bonat zersetzt. Von Salicylsäure konnte keine Spur
den Zersetzungsproducten entdeckt werden.

Der Kohlensäurephenyläthyläther stellt ein wasserhelles, 
stark lichtbrechendes Liquidum dar. Er besitzt einen beson
aromatischen, an Phenol erinnernden Geruch. Bei 0° ersta
nicht, seine Dichtigkeit bei dieser Temperatur (auf Wasser v
bezogen) ist = 1,117. Er scheint ein ziemlich starkes Ausdeh
vermögen zu besitzen: das bei 0° 2,569 grm. fassende Glä
fasste bei 100° ohngefähr 2,344 grm. der Substanz

Bei dieser letzteren Temperatur scheint aber der Aether
eine langsame Zersetzung zu erleiden: sein Volum verändert
fortwährend, wenn auch sehr langsam. Seine Bildung steht i
vollkommensten Uebereinstimmung mit der Theorie:

$$\left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Ka\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C_6H_5\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix} + KCl,$$

Bei der Einwirkung von Phosgenäthyläther auf Kalium
konnte vermuthlich Aethyläther der Essigkohlensäure entsteh

$$1)\quad \left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ka\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix} + KaCl,$$

oder, was eher zu erwarten wäre, Essigäther und Kohlensäu

$$2)\quad \left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ka\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + CO_2 + KaCl.$$

Der Versuch zeigte, dass die Zersetzung in dieser let
Richtung verläuft.

Die Reaction zwischen Aethylphosgenäther und Natrium
carbonat liess einen von den drei folgenden Fällen voraussel

$$1)\quad \left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}C_2H_5\\CO\\Na\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5\\CO\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix} + NaCl$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\\Na\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + 2CO_2 + NaCl$$

$$3)\quad \left.\begin{matrix}COCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\\Na\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix} + CO_2 + NaCl$$

Der durch die erste Gleichung ausgedrückte Fall — Bildung des Aethyläthers der Dicarbonsäure (analog der Diglycolsäure) — schien weniger wahrscheinlich zu sein, und in der That erfolgte die Einwirkung in der durch das dritte Schema angezeigten Richtung.

---

## Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen.

Von *A. Butlerow*.

Der oben ausgesprochenen Meinung von Markownikoff, dass die vermuthlichen Methoxyl-, Aethoxylkohlensäure etc. nichts Anderes als Aetherkohlensäuren seien, muss ich vollkommen beistimmen. Ich halte diese Ansicht für die nothwendige Folge einer strengen Anwendung des Princips der chemischen Structur, — jenes Princips, welches, wie ich an einem and. O. gezeigt zu haben glaube, die Grundlage der theoretischen Speculationen von Kolbe, wie die der meinigen bildet.

Zu Gunsten dieser Ansicht lassen sich übrigens auch Thatsachen anführen. Kolbe wird wohl anerkennen, dass Kalium-, Natriumalkoholat etc. jene Reagentien sind, die bei den doppelten Zersetzungen mit den ein Haloid enthaltenden Substanzen die Homologen von Oxyl (substituirtes Oxyl) Methoxyl, Aethoxyl etc. an die Stelle von Haloid einführen. — Durch einen solchen Austausch erklärt ja Kolbe, wie die meisten anderen Chemiker, die Bildung der Heintz'schen Säuren aus Monochloressigsäure. Will man nicht die sonderbare Annahme machen, dass die aus Alkoholaten entstehenden Gruppen $CH_3\Theta(=CH_4\Theta - H)$, $C_2H_5\Theta(=C_2H_6\Theta - H)$ etc. nicht immer dieselben seien, dass z. B. die Erstere derselben, ein Mal $CH_3\Theta$, ein anderes Mal $CH_3,\Theta$ ist, und dass diese zwei letzteren Formeln wirklich einen besonderen Fall der Isomerie ausdrücken, so muss man, der Ansicht von Kolbe folgend, erwarten, dass Aethoxylkoh-

lensäure entstehe, sobald man den Rest $C_2H_5\Theta$ des Aethylalkohols an die Stelle eines extraradicalen Sauerstoffatoms (O = 8) in die Kohlensäure einführt. — Ganz in derselben Weise müsste nach Kolbe Salicylsäure (Phenoxylkohlensäure) entstehen, wenn die Gruppe $(C_6H_5\Theta)'$ des Phenylalkohols zur Reaction angewandt wird. Nun sind weiter nach der Auffassung von Kolbe) die Phosgenäther gerade jene Substanzen, welche ein Chloratom an der Stelle des extraradicalen Sauerstoffatoms der Kohlensäure enthalten. Meine vor einiger Zeit veröffentlichten Versuche und das von Fatianoff erhaltene Resultat haben aber dargethan, dass der Aethylphosgenäther, indem er sein Chloratom gegen Aethoxyl, Phenoxyl austauscht, keine Aether der Aethoxylkohlensäure und der Salicylsäure, sondern Kohlensäureäthyl- und Kohlensäurephenyläther liefert.

Zugleich glaube ich noch daran erinnern zu müssen, dass die neuesten Versuche von Wislicenus die Isomerie der Milch- und Paramilchsäure auf die Isomerie der in denselben enthaltenen zweiatomigen Gruppe $C_2H_4$ zurückführen und somit die von Kolbe vorgeschlagene Ansicht als überflüssig erscheinen lassen.

---

Die von Morkownikoff ausgedrückten Vermuthungen über die Isomerie der Allylalkohole etc. stellen einen speciellen Fall der Anwendung jenes Princips vor, welches ich in meiner Abhandlung „über die Erklärungsweisen der Isomerie etc.“ besprochen habe, und welches auch von Wurtz zur Erklärung der Isomerie der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ angewandt worden ist. Eine thatsächliche Grundlage kann diesem Principe wohl nicht abgesprochen werden, sobald man weiss, dass das chemische Verhalten einzelner Atome von der Natur anderer Atome oder Gruppen, mit welchen sie zusammenhängen, abhängig ist, kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit behaupten, dass dasselbe auch für complicirtere Körper gilt, und somit die Erscheinungen der Isomerie einigermassen erklären lässt. Ohne dass man sich z. B. die Affinitätseinheiten eines unverbundenen Kohlenstoffatoms verschieden denkt, hat man das Recht, die Ursache der Isomerie des Chloräthylens und des Chloräthylidens darin zu suchen, dass in einem derselben ein jedes Chloratom mit

$CH_2$ zusammenhängt in dem Anderen beide Chloratome mit $CH$ verbunden sind.

$$C_2H_4Cl_2 = \left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix}\right.$$

Man kann eben so gut sagen, dass im ersten Falle die beiden einfachsten (ein Atom Kohlenstoff enthaltenden) Radicale gleich zusammengesetzt und chlorhaltig $(CH_2Cl)'$, im zweiten verschieden sind $(CHCl_2)'$ und $(CH_3)'$. Auf ähnliche Weise lässt sich die Isomerie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$, $C_nH_{2n-2}$, oder die der Alkoholradicale $C_nH_{2n+1}$ etc. erklären, und man wird sogar, was die complicirten Glieder dieser Reihe anbelangt, zur Vermuthung der Existenz einer ausserordentlich grossen Anzahl der Isomeren geführt. Dass eine solche Erklärung der Isomerie bei dem jetzigen Standpuncte der Wissenschaft zulässig sei, wird man wohl kaum verneinen können: suchen doch die meisten Chemiker gegenwärtig die Ursache des verschiedenen Verhaltens des Wasserstoffes der Wasserreste in den Säuren und Alkoholen darin, dass in den Ersten diese Wasserreste mit den oxydirten, in den Zweiten mit den hydrogenisirten Kohlenstoffatomen vereinigt sind.

Bei der Erklärung der Isomerie der Kohlenwasserstoffe kann diese Auffassungsweise dann, und nur dann nicht als Grundlage angewandt werden, wenn die Substanz ein gesättigtes Molekül $(C_nH_{2n+2})$ vorstellt. Dieses ist leicht einzusehen und darin stimme ich der Meinung von Wurtz vollständig bei.

Wenn man ein Mal durchaus authentische Fälle der Isomerie der Grenzkohlenwasserstoffe kennen lernen, oder wenn z. B. die Existenz der 3 isomeren Körper $C_2H_3Cl_3$, der 3 isomeren Propylalkohole etc. bestätigt sein wird, dann kann uns das in Rede stehende Princip nicht mehr genügen. — In der That sind für den Körper $C_2H_3Cl_3$ nur 2 Fälle der chemischen Structur denkbar:

$$C_2H_3Cl_3 = \left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHCl_2 \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CCl_3 \end{matrix}\right.$$

Dann, und nur in ähnlichen Fällen, wird man von der Wirkungsverschiedenheit einzelner Affinitätseinheiten der polygenen Atome sprechen müssen; bis dahin aber ist es, meines Dafürhaltens,

nützlich, die Anwendung dieser Hypothese in allen den Fällen, wo sie nicht absolut nothwendig ist, sorgfältig zu vermeiden.

Nach diesen Erwägungen scheint es mir nicht ganz begründet zu sein, wenn Erlenmeyer (diese Zeitschr. VI, 422) die Annahme der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs zur Erklärung der Isomerie ungesättigter Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffradicale ($C_nH_{2n-1}$) für nöthig hält.

Kasan, den 12/24. Dezember 1863.

---

## Ueber ein Doppelsalz von glycolsaurem Kalk mit Chlorcalcium

von *N. Jazukowitsch.*

(Im Auszug aus N. Sokoloffs und A. Engelhardt's chemischem Journal 1 Bd., p. 142. St. Petersburg 1859 [1]).

Glycolsaurer Kalk bildet, ganz wie der homologe milchsaure Kalk, ein charakteristisches Doppelsalz mit Chlorcalcium, welches ein Mittel abgiebt, die Glycolsäure leicht nachzuweisen und dieselbe aus sogar sehr unreinen Lösungen abzuscheiden. Da man dieses Doppelsalz sowohl mit Glycolsäure, durch Zerlegen der Benzoglycolsäure erhalten als auch mit Glycolsäure, durch Oxydation des Alkohols nach dem Verfahren von Debus erhalten, darstellen kann, so unterstützt dieses die Ansicht Kekulé's (Annal. Chem. Pharm. CV, 290) von der Identität der auf beide Weisen erhaltenen Glycolsäuren.

Wird Benzoglycolsäure durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und die von der ausgeschiedenen Benzoesäure abfiltrirte Lösung nach dem Neutralisiren mit Kalk, bis zu einem gewissen Grade, doch nicht zu weit eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten seidenglänzende Nadeln von glycolsaurem Kalk. Durch Erwärmen lösen sich die Krystalle wieder und dampft man dann die Lösung weiter bis zur Consistenz eines dünnen Syrups ab, so scheidet sich beim Erkalten kein glycolsaurer Kalk mehr aus, sondern die Flüssigkeit liefert bei einigem Stehen prachtvolle Krystalle eines Doppelsalzes von glycolsaurem Kalk mit Chlorcalcium.

---

1) Vergleiche die Anmerkung 2) pag. 12 dieses Jahrgangs — Beilstein

Dasselbe Doppelsalz erhält man durch Zusammenbringen von glycolsaurem Kalk (nach Debus Verfahren dargestellt) mit einem grossen Ueberschuss von Chlorcalcium (auf 1 Molekül $C_2H_3CaO_3$ mindestens 3 Molek. CaCl.) und Stehenlassen der stark eingedampften Lösung. Die Mutterlauge von diesen Krystallen enthält fast nur CaCl, wenigstens konnte daraus durch Alkohol kein glycolsaurer Kalk gefällt werden.

Das Doppelsalz bildet grosse durchsichtige, oktaedrische Krystalle, verändert sich nicht an der Luft oder über Schwefelsäure, verliert aber bei 70° schon Krystallwasser. Durch Wasser oder Alkohol wird es in seine Bestandtheile zerlegt.

Das lufttrockne Salz entspricht der Formel $C_2H_3CaO_3 + CaCl + 3\ H_2O$.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1. | 2. | 3. |
| Ca | 19,56 | 19,60 | 19,66 | 19,83 |
| Cl, | 17,36 | 17,26 | — | — |

1 und 2 Analysen von Substanz mit glycolsaurem Kalk aus Benzoglycolsäure, 3 mit glycolsaurem Kalk aus Alkohol (Debus).

Das Doppelsalz ist demnach ganz entsprechend dem analogen Salze des milchsauren Kalks zusammengesetzt (Engelhardt u. Maddrell. Gmelin V. p. 862).

$$C_2H_3CaO_3 + CaCl + 3H_2O$$
$$C_3H_5CaO_3 + CaCl + 3H_2O.$$

Beim Erhitzen auf 70° verliert das Doppelsalz des glycolsauren Kalks, ganz wie das entsprechende des milchsauren Kalks nur $2\frac{1}{2}\ H_2O$, den letzten Rest an Wasser verliert es nur schwierig und selbst bei 180° nicht vollständig. Bei 200° zersetzt es sich. (Das lufttrockne Salz verlor bei 180° nur 25,54%, berechnet 26,41% $H_2O$).

---

## Ueber die Darstellung der Valeriansäure,

von *N. Lawross* u. *N. Jazukowitsch.*

Soc. u. Eng. chem. Journ. I. Band. p. 288.

Die Verff. untersuchten als Ergänzung zu den Angaben Trautwein's (Gmelin V. p. 556) den Einfluss verschiedener Mengen-

verhältnisse an Schwefelsäure, Kaliumbichromat und Fuselöl auf die Ausbeute an Valeriansäure.

| In Molekülen | 1. | 2. | 3. | 4. | Trautwein's Vorschrift |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cr_2K_2\Theta_7$ — | 4 | 5 | 5,7 | 6 | 9 |
| $SH_2\Theta_4$ — | 8 | 10,5 | 10,5 | 12 | 10,5 |
| $C_5H_{12}\Theta$ — | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| $H_2\Theta$ — | 25 | 57 | 57 | 57 | 57 |
| In Gewichtstheilen | | | | | |
| $Cr_2K_2\Theta_7$ | 2,4 | 3 | 3,4 | 3,6 | 5,1 |
| $SH_2\Theta_4$ [1] | 3 | 3,9 | 3,9 | 4,5 | 3,9 |
| $C_5H_{12}\Theta$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $H_2\Theta$ | 1,7 | 3,9 | 3,9 | 3,9 | 3,9 |
| Erhalten | | | | | |
| $C_5H_{10}\Theta_2$ | 21% | 25 u. 33% | 37% | 43% | 50% |

Wie man sieht, liefert die theoretische Menge der Bestandtheile, gemäss der Formel $3C_5H_{12}\Theta + 2Cr_2K_2\Theta_7 + 8SH_2\Theta_4 = 3\ C_5H_{10}\Theta_2 + 8\ S(K^1/_2Cr^3/_2)\Theta_4 + 11\ H_2\Theta$ die geringste Ausbeute an Valeriansäure, Trautwein's Vorschrift hingegen die grösste. Es steigt also die Ausbeute mit der Zunahme des oxydirenden Gemisches, ja sogar beim blossen Vergrössern der Menge des Chromsalzes.

Neben Valeriansäure bildet sich bekanntlich bei dieser Operation ein aus Valeraldehyd, wenig unzersetztem Fuselöl und valeriansaurem Amyl bestehendes Oel und ein weiches, grünes, beim Erkalten erstarrendes Harz. Die grösste Menge an Oel und Harz bildet sich beim ersten Verhältniss (bis zu 46%), bei den andern Verhältnissen weniger (bis zu 2%).

Im Allgemeinen ist bei der Darstellung der Valeriansäure Folgendes zu beachten:

1) Das Chromsalz darf nur gröblich gepulvert werden.

2) Die Schwefelsäure wird mit dem Fuselöl vorsichtig und in kleinen Mengen gemischt.

---

1) Die gewöhnliche, rohe Schwefelsäure entspricht nicht genau der Formel $SH_2\Theta_4$, es wurde deshalb der abgewogenen Menge Schwefelsäure 3—5% der angewandten Menge mehr hinzugefügt.

3) Das Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol kann anfangs ziemlich rasch zu der in einer Retorte befindlichen Lösung des Kaliumbichromats in Wasser gegossen werden. Das erste Viertel sogar auf einmal. Dann aber muss das Gemenge tropfenweise zugegeben werden, doch auch nicht zu langsam, damit die Flüssigkeit nicht aus dem wallenden Sieden kommt.

4) Bei heftiger Reaction ist die Ausbeute an Valeriansäure stets grösser, auch destillirt diese dann rascher ab. Destillirt man hierauf so lange bis 2—2½ Mal so viel übergegangen ist, als Fuselöl angewandt wurde, so kann man das Nachgiessen von $H_2O$ wie es Trautwein vorschreibt, unterlassen. Nur muss in diesem Falle die Menge des angewandten Wassers 5 Mal so gross sein als die Menge Fuselöl, damit der Retorteninhalt sich gegen das Ende der Destillation nicht zu sehr verdicke.

5) Lässt die Reaction nach, so unterstütze man sie durch Erwärmen, anfangs natürlich nur gelinde. Die Retorte kann bis zu ¾ mit dem Gemisch angefüllt werden, da sich bei der Operation kein starker Schaum bildet.

Bei den obigen Versuchen wurde die rohe Valeriansäure mit kohlensaurem Natron geschüttelt, die alkalische Lösung des valeriansauren Natrons bis zur Syrupconsistenz abgedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die abgeschiedene Säure wurde abgehoben und direct gewogen.

---

## Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf einige organische Substanzen,

von *A. Engelhardt*. (Schluss.)

Im Auszug aus Sokoloff's und Engelhardt's chemischem Journal. II Band p. 1. Petersburg. 1859.

III. *Einwirkung auf Benzamid.* Wasserfreie Schwefelsäure wirkt unter lebhafter Wärmeentwicklung auf Benzamid ein. Die erhaltene dicke, braungelbe Masse wurde mit Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Benzamid abfiltrirt und das stark nach Benzonitril riechende Filtrat mit kohlensaurem Baryt gekocht. Hierbei entwickelte sich Ammoniak. Die abfiltrirte und bis zum Syrup

eingedampfte Flüssigkeit schied noch etwas Benzamid aus und gab bei weiterem Concentriren sternförmig gruppirte, dünne, leichtlösliche, seidenglänzende Nadeln, wahrscheinlich benzoeschwefelsauren Ammoniak-Baryt ($C_7H_4NH_4BaSO_5$). Denn als dieses Salz nach dem Auskochen mit Alkohol, mit Aetzbaryt gekocht wurde, entwickelte sich Ammoniak und die vom Barytüberschuss durch Kohlensäure befreite Lösung, gab beim Eindampfen eine feste weisse Masse von neutralem benzoeschwefelsauren Baryt (gefunden in dem bei 200° getrockneten Salz 39,76, berechnet 40,6% Ba. Bei allen Analysen des wiederholt dargestellten neutralen benzoeschwefelsauren Baryts wurde stets zu wenig Baryum gefunden. Engelhardt.)

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Product der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzamid einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Dann wurde in Wasser gelöst, die Lösung durch Kochen mit kohlensaurem Baryt (wobei sich viel Ammoniak entwickelte) neutralisirt und die filtrirte Lösung eingedampft. Die anschiessenden Krystalle $C_7H_4Ba(NH_4)SO_5$ wurden wie früher durch Baryt zerlegt, aus dem erhaltenen neutralen benzoeschwefelsauren Baryt aber durch Versetzen mit Salzsäure das charakteristische saure Barytsalz dargestellt. Dieses wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt. (Das lufttrockne Salz verlor bei 190° 9,3% $H_2O$ und hielt dann 25,4% Ba. berechnet, 25,41% Ba.). Auch aus der Mutterlauge des zuerst ausgeschiedenen neutralen benzoeschwefelsauren Baryts konnte durch Fällen mit Salzsäure eine weitere Portion des sauren Barytsalzes dargestellt werden. Als letzteres in siedendem Alkohol gelöst wurde, schied sich beim Erkalten, neben den bekannten Krystallen des sauren Barytsalzes, noch weisse, kleine Kryställchen eines wasserärmeren Salzes aus = $C_7H_5BaSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ (gefunden 3,4% $H_2O$ und im getrockneten Salz 25,34% Ba, berechnet 25,41% Ba). Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzamid findet demnach keine directe Addition von $SO_3$ statt, sondern man erhält neben Ammoniak Benzoeschwefelsäure.

$$C_7H_7NO_2 + H_2O + SO_3 = C_7H_6SO_5 + NH_3.$$

(Der Verf. bringt hier ein Molekül $H_2O$ in Rechnung, das sich nicht in den angewandten Materialien findet. Vielleicht ent-

steht also doch zuerst eine Verbindung $C_7H_7NO_2 + SO_3$, welche sich beim nachherigen Behandeln mit $H_2O$ in der angedeuteten Weise spaltet. Oder es findet zunächst durch die Wirkung der Schwefelsäure eine Spaltung des Benzamids statt:

$$2\,C_7H_7NO = C_7H_5N + C_7H_6O_2 + NH_3$$

und die Schwefelsäure verbindet sich mit der entstehenden Benzoesäure. Des Verf's. Versuche scheinen die letztere Auffassungsweise zu bestätigen. F. Beilstein.

IV. Die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzonitril hat der Verf. in den petersb. Akademieberichten publicirt (Vergl. Ann. Chem. Pharm. CVIII. 343 und Jahresbericht f. 1858 p. 278).

Als Ergänzung des dort Angeführten wollen wir berichten, dass der Verf. auch Versuche angestellt hat mit der Verbindung $SO_3 + HCl$, welche durch directes Zusammenbringen von trockner Salzsäure mit wasserfreier Schwefelsäure sich bildet. *Benzamid* z. B. liefert mit dieser Verbindung destillirt *Chlorbenzoyl*, *Benzonitril*, *Benzoesäure*, *Ammoniak* und wahrscheinlich *Benzoeschwefelsäure*. Auf *Benzonitril* wirkt die Verbindung $SO_3HCl$ sehr heftig ein.

---

## *Berthelot*. Ueber die Oxydation der Alkohole.

Compt. rend. LVII. 797.

„Die kürzlich veröffentlichten Arbeiten von Wurtz, von Erlenmeyer und Wanklyn und von Friedel, über die von Amylen, Hexylen und Aceton derivirenden Alkohole veranlassten mich, die von mir vor 8 Jahren aus dem ölbildenden Gas und dem Propylen synthetisch dargestellten Alkohole einem erneuerten Studium zu unterwerfen.

Zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem aus ölbildendem Gase bereiteten konnte ich nicht die geringste Verschiedenheit auffinden, weder in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, noch in den Eigenschaften ihrer Aether. Ich hob als besonders charakteristisch hervor, dass der äthylschwefelsaure Baryt mit genau derselben Krystallform aus dem ölbildenden Gase wie aus dem gewöhnlichen Alkohol gewonnen werde.

Diesen Beobachtungen füge ich jetzt noch einige hinzu. aus dem ölbildenden Gase erzeugte Alkohol lieferte bei der handlung mit Chromsäure den gewöhnlichen, vollkommen cha terisirten Aldehyd, und Essigsäure, mithin dieselben Prod als der gewöhnliche Alkohol.

Durch diese Prüfung, die der heutige Stand der Wissens vorzunehmen erheischte, stellt sich also die Identität beider A hole unzweifelhaft heraus

Der Propylalkohol dagegen zeigt verschiedene Eigenscha je nach dem er durch Gährung oder aus Propylen erzeugt den ist. Nach Friedel würde der aus dem Aceton erhaltene kohol dann noch ein drittes, von den beiden vorhergehenden schiedenes Glied bilden.

Ich habe den Alkohol aus dem Propylen der Oxydation terworfen. Von Chromsäure wird er äusserst lebhaft angegri indem sich eine grosse Quantität Aceton bildet und gleichz eine Säure entsteht, die ich aus Mangel an Material noch i habe untersuchen können.

Die Entstehung des Acetons beruht auf einer einfachen V serstoffentziehung.

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{C_6H_8O_2} - H_2 = \underset{\text{Aceton}}{C_6H_6O_2}$$

Hieraus geht nun aber hervor, dass der Alkohol aus Propylen i tisch mit dem durch Wasserstoffzufuhr aus Aceton dargeste ist Denn dieser letztere regenerirt nach Friedel bei der Ox tion durch chromsaures Kali und Schwefelsäure auch wieder Aceton

So finden sich denn auch die Beziehungen zwischen dem ton und der Propylreihe bestätigt, die schon durch meine suche über die Bildung des Propylens $C_6H_6$ und des Hy $C_6H_8$ bei der Behandlung des Acetons mit Schwefelsäure a deutet wurden und durch die schönen Untersuchungen Frie in entschiedener Weise festgestellt werden.

Die Entstehung dieses Aceton liefernden Propylalkohol von allgemeiner Bedeutung, wenn man sich an das von E

ieyer und Wanklyn [1]) beobachtete abnorme Verhalten des aus Heylalkohol dargestellten Hexylaldehyds erinnert. Man weiss, dass ie Acetone und verschiedene andere trockne Destillationsproducte, [2]) ie dieselben begleiten, die meisten Eigenschaften der Aldehyde esitzen. Es erklärt sich diese Analogie durch den vorstehenden Verich, der zu zeigen bestimmt ist, dass, von der Propylreihe ausehend, *die Acetone und die gleichzeitigen trocknen Destillationsroducte die Aldehyde derjenigen Alkohole vorstellen, welche aus en Kohlenwasserstoffen durch Wasseraufnahme entstehen.*"

## Bemerkung zur vorstehenden Mittheilung.

Von *Emil Erlenmeyer.*

Die vorstehende Mittheilung von Berthelot kam erst zu meiner Kenntniss, als die Anmerkung auf S. 17 dieses Jahrgangs bereits gedruckt war. Wie aus Berthelot's Versuchen hervorgeht, ist der Alkohol aus dem Aethylen vollkommen identisch mit dem Gährungsalkohol. Man könnte sagen, diess hätte sich voraussehen lassen, wenigstens hätte man vorhersehen können, dass zwischen dem Alkohol aus Aethylen und dem Gährungsalkohol eine analoge Verschiedenheit nicht bestehen könne, wie zwischen dem Alkohol aus Propylen und dem Gährungspropylalkohol, wenn man als den wesentlichen Unterschied der beiden letzteren den Umstand betrachtet, dass jener bei der Oxydation hauptsächlich Aceton, dieser aber Propylaldehyd und Propionsäure liefert.

Nach unseren bisherigen Anschauungen konnte man behaupten, das Keton, welches der Alkohol aus Aethylen bei der Oxydation zu bilden vermöge, sei der gewöhnliche Aldehyd, mit andern Worten, es sei ein Keton, in welchem an der Stelle eines Alkoholradicals Wasserstoff stehe. Danach wäre also die Bildung von Pseudoalkoholen erst möglich, wenn mindestens 3 Atome Kohlenstoff in 1 Molekulargewicht vorkommen.

---

1) Diese Zeitschr. VI. 564 D. Red.

2) Wie das Butyral und Valeral von Chancel.

Ich glaube aber, wir haben durch andere Thatsachen Veran lassung zu der Annahme, dass hier noch ein feinerer Unterschie ins Spiel kommen kann. Wenn wir berücksichtigen, dass es ein Unterschied zwischen Aethylenchlorür und Aethylidenchlorür un den resp. Derivaten giebt, dass das letztere identisch ist mit de Monochloräthylchlorür, während das erstere bestimmt davon ve schieden ist, so muss man auf den Gedanken kommen, dass i beiden das Chlor mit 2 anderen Aequivalenten Kohlenstoff ve bunden ist. Demzufolge könnte man sich zum Mindesten für be rechtigt halten, anzunehmen, dass sich bei der Bildung der Ve bindung von Schwefelsäure mit Aethylen 1 Aeq. Wasserstoff un 1 Aeq. Sauerstoff aus der ersteren mit denselben beiden Kohle stoffäquivalenten verbinde, mit welchen in dem Aethylenchlorü das Chlor verbunden ist und bei der Abscheidung des Alkohol müsste dann eine ähnliche Verschiedenheit erhalten bleiben. Wen aber nun dennoch nach den Versuchen von Berthelot die beide Alkohole als identisch erkannt wurden, so liesse sich das einm durch die Annahme erklären, dass die Unterschiede in der relat ven Constitution der beiden Alkohole so wenig auf die Eigensch ten influiren, dass ein Unterschied in denselben durch die uns heut zu Gebote stehenden Mittel nicht erkannt werden kann, oder dure die Annahme, dass bei der Reaction der Schwefelsäure auf da Aethylen dieses in Aethyliden verwandelt worden sei, wie wir di ja nach den Untersuchungen von Wurtz von der Einwirkung de Chlorzinks auf Aethylenglycol wissen. Aber ich glaube, es giel noch eine andere Erklärungsweise, welche die beiden hier gemacl ten Annahmen überflüssig macht und direct darauf hindeutet, da die beiden in Rede stehenden Alkohole unbedingt identisch sin

Wenn man berücksichtigt, dass Berthelot die Identität de Iodüre, Bromüre und Chlorüre aus Aethylen und den resp. Wasse stoffsäuren mit den entsprechenden Verbindungen aus Gährung weingeist (durch die betreffenden Wasserstoffsäuren) nachgewiesen ha so kommt man auf den Gedanken, dass sich Aethylenchlorür un Aethylidenchlorür dadurch von einander unterscheiden, dass nur Eine der beiden Chloratome in beiden Verbindungen mit einem verschie denen, während das Andere in beiden mit einem gleichnamige

Kohlenstoffäquivalent verbunden ist. Denken wir uns nun in beiden Verbindungen das Chlor an dem ungleichnamigen Kohlenstoffäquivalent durch Wasserstoff ersetzt, so werden wir in beiden Fällen identische Verbindungen erhalten. Es ist nun möglich, dass sich bei der Vereinigung der Säuren das Halogen oder der Sauerstoff mit demselben Aequivalent Kohlenstoff verbindet, welches wir als das gleichnamige bezeichneten, und der Wasserstoff mit dem ungleichnamigen. Ist das der Fall, so versteht es sich von selbst, dass die hieraus hervorgehenden Verbindungen identisch sein müssen.[1]) Damit wäre aber dennoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, auf anderem, wenn auch vielleicht sehr complicirtem Wege eine oder mehrere mit dem Gährungsalkohol metamere Verbindungen zu erhalten. Ich glaube gern, dass derartige Betrachtungen von vielen, vielleicht von den meisten oder allen Chemikern für höchst müssig gehalten werden, aber das kann mich nicht von der Wichtigkeit des Princips überzeugen, mit allen uns zu Gebote stehenden Mitteln den Thatsachen so tief wie möglich auf den Grund zu gehen.

---

## *Hoppe-Seyler.* Ueber die optische Unterscheidung der Manganoxyd- und der Uebermangansäureverbindungen.

J. pr. Chem. XC. 303.

Verf. hat in dem Spektroskope ein Mittel gefunden, die Lösungen von übermangansauren Salzen von denen der Manganoxydsalze, welche vielfach (besonders das phosphor- und das schwefelsaure Salz) eine ganz ähnliche Färbung besitzen wie die erstern von einander zu unterscheiden,

H. Rose,[2]) der zuerst die Darstellung und das Verhalten des phosphorsauren Manganoxyds kennen lehrte, glaubte die Purpur-

---

1) Nach dieser Annahme wäre denn auch zugleich erklärlich, besonders wenn man sich an das auf S. 9 gegebene Schema der Verschiedenheit von Aethylenoxyd und Aldehyd erinnert, wie Aethylenoxyd durch Wasserstoffaufnahme denselben Alkohol liefert, wie der Aldehyd.

2) Pogg. Ann. CV. 289.

farbe der Flüssigkeit, welche man nach Walter Crum durch Kochen einer Manganverbindung mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure erhält, nicht wie Crum meint, gebildeter Uebermangansäure, sondern salpetersaurem Manganoxyd zuschreiben zu müssen.

Verf. hat sich in folgender Weise auf das Entschiedenste überzeugt, dass die Ansicht von Crum die richtige ist.

Eine nicht zu verdünnte Lösung von Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes in einem Glas mit parallelen Wandungen in das Sonnenspektrum gebracht bewirkt eine sehr kräftige Absorption des grünen und grüngelben Lichtes. Dasselbe Verhalten zeigen die Lösungen des phosphorsauren Manganoxyds. Verdünnt man aber die letztere mehr und mehr, so verschwindet allmälig die Dunkelheit in der Mitte des Spektrums, ohne dass bestimmte Absorptionsstreifen auftreten, während die verdünnten Lösungen der Uebermangansäureverbindungen fünf distincte Absorptionsstreifen hervortreten lassen, von denen (von Roth aus gerechnet) der erste schwache mehr jenseits der Fraunhoferschen Linie D, der zweite dunkle in der Mitte zwischen C und b, der dritte gleichfalls sehr dunkle auf E, bis b reichend, der vierte zwischen b und F, und der fünfte schwächste auf F liegt. Diese Streifen treten besonders deutlich hervor, wenn man das Spektrum mit einem Papierschirm auffängt.

Das salzsaure und schwefelsaure Manganoxyd zeigt ein völlig gleiches Verhalten mit dem phosphorsauren Salz, nur treten noch neue Absorptionen in Blau und Violett auf.

Die nach W. Crum's Angabe dargestellte Flüssigkeit zeigte die 5 Absorptionsstreifen der Uebermangansäure aufs Deutlichste.

## *C. Friedel* und *J. M. Crafts.* **Ueber die Bildung von Aethylamyläther und die Aetherification.**

Compt. rend. LVII, 986.

„Wir haben bereits mitgetheilt [1]), dass bei der Einwirkung von Aethyljodür auf Amylalkohol wahrscheinlich Aethylamyläther

1) Diese Zeitschr. VI, 689.

entstehe und es schien uns von wissenschaftlichem Interesse zu sein, die Bildung dieser Substanz unter den zahlreichen Producten zu constatiren, die bei dieser complicirten Reaction auftreten.

Zur Abscheidung des Aethylamyläthers, dessen Siedepunkt nach Williamson bei 112° liegt, nahmen wir die zwischen 100° und 120° siedenden Producte der Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol. Sie enthielten viel Jodüre und wurden daher mit Natrium in einem Gefäss erhitzt, das mit einem aufsteigenden Kühlrohr verbunden war. Nachdem das Natrium keine Einwirkung mehr auf die Flüssigkeit ausübte, wurde dieselbe der fractionirten Destillation unterworfen und nach zwei oder drei Operationen eine gewisse Menge einer klaren, angenehm ätherisch riechenden, zwischen 110° und 113° siedenden Flüssigkeit erhalten, die bei der Analyse Zahlen lieferte, wie sie die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ verlangt [1].

Die entsprechenden Producte der Einwirkung von gewöhnlichem Alkohol auf Amyljodür unterwarfen wir der gleichen Behandlung und erhielten auch hierbei den gemischten Aether. Die Analyse ergab einen geringen Ueberschuss an Kohlenstoff, der sich leicht erklären lässt, wenn man bedenkt, dass die den Aether enthaltende Fraction eine grössere Menge Amyljodür einschloss, welche bei der Wirkung des Natriums Amyl lieferte und dass die geringste Spur dieser Substanz schon eine merkliche Vergrösserung des Kohlenstoffgehalts zur Folge haben musste [2].

Es entsteht also sowohl bei der Reaction von Aethyljodür auf Amylalkohol wie bei der Einwirkung von Amyljodür auf gewöhnlichen Alkohol der gemischte Aethylamyläther [3].

1) Siehe unten die Anmerkung zu der Analyse des Products der umgekehrten Reaction. *E.*

2) Bei der Analyse des durch Aethyljodür auf Amylalkohol erhaltenen Products wird nicht angegeben, dass der Kohlenstoff zu hoch ausgefallen, trotzdem dass nach der weiter unten folgenden Auseinandersetzung hierbei auch Amyljodür gebildet wurde, also auch hier die Gegenwart von Amyl, wenn auch nur in der geringsten Spur in dem analysirten Product vorausgesetzt werden kann. *E.*

3) Sind diese beiden Producte vollkommen identisch? *E.*

Seine Entstehung ist übrigens leicht einzusehen. Aethyljodür und Amylalkohol wirken gerade so aufeinander, wie bei dem Williamson'schen Versuche das Aethyljodür auf Alkoholnatrium. Jodwasserstoffsäure wird frei.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HJ.$$

Jodwasserstoff wirkt auf überschüssigen Amylalkohol und bildet Amyljodür und Wasser. Das Wasser zersetzt seinerseits das Aethyl- und Amyljodür unter Regeneration der betreffenden Alkohole. So unterliegen dieselben Elemente einem Kreislauf von Zersetzungen, bis in der Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist, welcher daher rührt, dass in jedem Augenblick für jede Substanz die zersetzten und reproducirten Mengen gleich sind [1]).

Die Bildung von Jodwasserstoffsäure und von Wasser ist nicht hypothetisch. Wir haben schon die Abscheidung einer gewissen (wie grossen?) Menge Wassers auf der Oberfläche der Flüssigkeit nach vollendeter Reaction erwähnt und gefunden dass, dasselbe beträchtliche (wie beträchtliche?) Mengen von Jodwasserstoffsäure enthält.

Wir haben diese Reaction studirt, da sie uns eine experimentelle Stütze für gewisse Ansichten über die Aetherification des Weingeists zu bieten schien.

Es ist bekannt, dass durch Aethyl-Chlorür, Bromür und Jodür beinahe unbegrenzte Mengen Alkohol in Aether übergeführt werden können und dass man diese Wirkung als durch blosse Gegenwart bedingt, auffasst. Einige Chemiker, besonders Alvaro Reynoso in seiner Arbeit über die Aetherification [2]) sprachen die Ansicht aus, dass diese Ueberführung auf einer successiven Zersetzung und Neubildung von Aethyljodür beruhe [3]).

---

1) Haben die Verff. diesen Gleichgewichtszustand experimentell nachgewiesen oder nur geschlossen? E.

2) Ann. Chim. Phys. [3] XLVIII, 885, Ann. Chem. Pharm. CI, 100. D. R.

3) Hier scheint also kein Gleichgewichtszustand einzutreten, oder ist der Gleichgewichtszustand so zu verstehen, dass nach dessen Eintritt sich dieselbe Zersetzung bis ins Unendliche wiederholt? Die letzte Annahme stimmt wenig mit den Erfahrungen von Berthelot und Péan de St.-Gilles. Diese Zeitschr. V. 185. ff. E.

Die Entstehung des Aethylamyläthers führt uns diese reciproke und successive Reaction augenscheinlich vor.

Aber nicht allein auf die organischen Chlorüre, Bromüre und Jodüre lässt sich diese Erklärung anwenden, sie gilt auch für diejenigen unorganischen Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen, denen man eine vorübergehende Zersetzung zuschreiben kann.

Durch die Gährungsversuche von Pasteur ist gezeigt, dass die Wirkung der Fermente eine rein physiologische ist, die sich verhältnissmässig zu der Menge des Ferments auf sehr beträchtliche Quantitäten Substanz erstreckt. Der vorliegende Fall scheint uns ein analoger zu sein. Eine sehr geringe Menge Jodür ist im Stande, durch successive Zersetzung und Neubildung eine beträchtliche Menge Alkohol in Aether überzuführen, ohne dass sich am Ende der Operation diese Menge merklich verringert hat. Die Wirkung durch blosse Gegenwart ist in diesem Falle also eine rein chemische, sich nach und nach vollziehende Wirkung.[1])

---

*Die chemische Analyse* von *Petersen*. 2ter Band. Berlin, bei Jul. Springer. 1863.

Dem ersten Bande der chemischen Analyse von P. ist schon früher in mehreren chemischen Zeitschriften eine im Allgemeinen günstige Besprechung zu Theil geworden, es wird sich daher Ref. darauf beschränken, den vorliegenden zweiten Band den angehenden Chemikern zu empfehlen. Es enthält derselbe eine sorgfältig ausgearbeitete Darstellung eines Ganges der quantitativen Analyse, der allerdings geeignet ist, dem Anfänger über manche Schwierigkeiten verhältnissmässig leicht hinwegzuhelfen. P. beginnt mit der quantitativen Bestimmung von Metallen, deren Bestimmung am wenigsten schwierig ist, und geht dann successive zu den complicir-

---

1) Ich muss leider bekennen, dass ich die Resultate der Verff. in der Form, in welcher sie dieselben oben mitgetheilt haben, nicht verstehe, vielleicht komme ich zum Verständniss derselben, wenn sie durch die bei den Versuchen gewonnenen Werthe der Mengen- (und Zeit-) Verhältnisse erläutert werden. *E.*

teren Verbindungen, schwefelsauren, kohlensauren, phosphors
ren Salzen, Silicaten, Schwefelverbindungen u. s. w. über. Da
sind im Allgemeinen diejenigen Bestimmungs- und Scheidungsmet
den gewählt, welche am leichtesten auszuführen sind und gute l
sultate geben. Auch für die Einführung des Anfängers in
Maassanalyse ist das Material ganz gut gewählt. Die kurze I
stellung der Spektralanalyse wird dem vorgesetzten Zweck in
meisten Fällen entsprechen, dagegen hätte die Gasanalyse et
ausführlicher behandelt werden dürfen.

Die Ausstattung des Werkchens ist lobenswerth, der Druck
rect, Druckfehler kaum vorhanden, doch dürfte hier bemerkt werd
dass die zweite Gleichung S. 89 in Betreff der Bestimmung des Cy
besser hinweggeblieben wäre. Sie stellt sich als eine Fällun
gleichung der durch die erste Gleichung dargestellten ganz
gegebenen Menge von Cyankalium dar, und kann Veranlass
zu einer Missdeutung der Absicht des Autors geben. Mit
maassanalytischen Bestimmung des Cyans hat sie nichts zu t
und zur Erklärung einer Reaction steht sie am unrechten (
Dass den früher allgemein üblichen Formeln auch die typisc
Formeln beigesetzt sind, ist bei einem Werke neuerer Zeit e
selbstverständliche Sache und würde kaum hervorzuheben s
wenn nicht noch manche Lehrer der Chemie ihre Schüler in
wissenheit bezüglich einer Anschauungsweise liessen, der die Che
einen sehr grossen Theil ihrer jetzigen Ausbildung verdankt. Sol
diess nicht ein Unrecht sein, das sie an ihren Schülern begehe

Frankfurt a. M. J. Schiel.

## Ueber einen neuen Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte.

Von *W. Stein.*

Eingesandt am 1. Februar 1864.

Nachdem die Parmelia parietina u. A. von Herberger untersucht worden war, welcher darin einen rothen und einen gelben Farbstoff gefunden hatte, untersuchten Rochleder und Heldt diese Flechte (von Bäumen aus der Umgegend von Giessen). Sie fanden darin den rothen Farbstoff Herbergers nicht, wohl aber den gelben, den sie, wie bekannt, Chrysophansäure nannten.

In früherer Zeit bereitete man aus der Parmelia parietina eine bitterschmeckende Tinctur, welche von den Aerzten als ein Mittel gegen Wechselfieber angewendet wurde. Da nun auch die Rhabarber, aus welcher Döpping und Schlossberger die Chrysophansäure dargestellt haben, einen bittern Geschmack besitzt, der Geschmack der letztern aber nirgends erwähnt ist und dieselbe überdiess als gelber Farbstoff mich interessirte, so wünschte ich sie darzustellen, und verschaffte mir zu diesem Ende eine Partie der gelben Wandflechte, wie sie an den Sandsteinfelsen der sächsischen Schweiz und der Umgegend von Zittau häufig vorkommt.

Obgleich der Name ein solches Vorkommen der Flechte als das normale erscheinen lässt, so ist doch die so vorkommende Pflanze nach den Mittheilungen des Herrn Hofrath Dr. Reichenbach nicht vollkommen identisch mit der an Bäumen wachsenden. Sie wird nämlich in neuerer Zeit nur als ein Anflug betrachtet, aus dem unter günstigen Umständen Parmelia parietina werden kann. Ueberdiess lagerte dieses Material bei mir, ehe ich es verarbeiten konnte, ein volles Jahr. Diese Bemerkungen glaube ich vorausschicken zu müssen, um alle Umstände angeführt zu haben, die möglicherweise damit zusammenhängen, dass in dem von mir verarbeiteten Material keine Chrysophansäure, sondern ein Körper

von zwar sehr ähnlicher Zusammensetzung, aber ganz verschiedenen Eigenschaften gefunden wurde. Ich nenne denselben vorläufig *Chrysopikrin*.

Dasselbe gehört zu den beständigen organischen Verbindungen, ist löslich in Schwefelkohlenstoff, der es fast ohne alle Nebenbestandtheile aus der Flechte auszieht; auch in Aether und Alkohol. Von 80 proc. Weingeist bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 376 Th., beim Kochen 200 Th. zur Lösung; in Wasser ist es nur äusserst wenig löslich. Daher kommt es, dass es, für sich in den Mund gebracht, nicht bitter schmeckt, während es, mit Weingeist befeuchtet oder darin gelöst, einen intensiv bitteren Geschmack besitzt. Es ist jedoch nicht allein die Ursache der bitteren Eigenschaft der Flechte, auch seine Umwandlungsproducte, die mit ihm vorhanden sind, schmecken bitter, wie diess beim Melin und dessen Verwandten ebenfalls vorkommt.

Die Farbe des Chrysopikrins ist die des doppeltchromsauren Kalis, wenn es aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt worden ist; etwas weniger roth krystallisirt es aus Weingeist; aus einer Lösung in Natronhydrat oder Ammoniakflüssigkeit wird es durch Säuren schwefelgelb gefällt.

Es fing bei 105° C. partiell zu schmelzen an, doch wurde das Ganze erst bei 140° flüssig, als ich es im Oelbade und in einem Probirröhrchen, in unmittelbarer Berührung mit der Kugel des Thermometers, erhitzte. Bei höherer Temperatur sublimirte es theilweise in langen Nadeln, wobei sich ein Geruch bemerkbar machte, der an sublimirte Benzoësäure erinnerte.

Die wässrigen Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak lösen es, obwohl nicht schnell, mit goldgelber Farbe und es erleidet, selbst bei längerem Stehen an der Luft, diese Farbe keine merkliche Veränderung.

Die weingeistige Lösung wird von Bleizuckerlösung nicht gefällt, von Bleiessig getrübt und es setzt sich später ein hellgelber Niederschlag ab. — Eisenchlorid färbt sie nur etwas tiefer gelb. — Alkalische Kupferlösung wird davon nicht reducirt; auch nicht nach vorausgegangenem Kochen mit Salzsäure oder concentrirter Aetzlauge. — Schwefelsäurehydrat löst es mit tiefrother Farbe und

wenn keine Erhitzung dabei stattgefunden hat, wie es scheint, ohne Veränderung.

Durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Aetzkaliflüssigkeit geht aber eine Veränderung damit vor, indem Kohlensäure abgegeben und Wasser aufgenommen wird. Man erhält Producte mit den Eigenschaften einer schwachen Säure, welche schön citronengelbe Barytverbindungen liefern, im freien Zustande noch eine dem Chrysopikrin ähnliche Farbe besitzen und deren Lösungen in Weingeist von Ammoniakflüssigkeit, wie von Eisenchlorid grünlich gefärbt werden. Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen, sowie der später noch anzuführenden interessanten Zersetzungsproducte wird später folgen, sobald ich mir hinreichendes Untersuchungsmaterial werde verschafft haben.

Natriumamalgam scheint es in saurer Flüssigkeit nur wenig zu verändern; in alkalischer Flüssigkeit wird es davon nach und nach entfärbt. Durch Salzsäure lässt sich daraus alsdann ein grünlichgelber Körper ausfällen, dessen weingeistige Lösung von Wasser nicht mehr getrübt wird, kaum noch bitter schmeckt, Leim- und Brechweinsteinlösungen trübt und mit Eisenchlorid sich blau färbt. Das Chrysopikrin wird demnach auf diese Weise in einen Gerbstoff verwandelt, der in seinem Verhalten gegen Reagentien grosse Aehnlichkeit mit dem der Galläpfel hat. Die interessanteste Veränderung erleidet dasselbe indessen beim Kochen mit Chlorkalklösung. Es bildet sich nämlich einerseits ein ätherisches Oel, was vorherrschend nach Bittermandelöl, nebenbei aber auch nach Aepfeln und Zimmtöl riecht. Andererseits entsteht ein schön roth gefärbtes amorphes Harz, welches bei 100° schmilzt, in absolutem Alkohol und noch leichter in Aether löslich ist, und zwischen den Zähnen gekaut, scharf und kratzend schmeckt. Von 5 Grm. Chrysopikrin erhielt ich nicht viel mehr als 0,5 Grm. von diesen Zersetzungsproducten, woraus zu schliessen ist, dass sich auch noch andere gebildet haben müssen, die mir entgangen sind. Auch scheinen die erhaltenen ein Gemenge zu sein und insbesondere gechlorte Producte zu enthalten. Aus diesem Grunde führe ich die damit angestellten Analysen vor der Hand noch nicht an.

Eine ähnliche Behandlung mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure lieferte nicht die ebenerwähnten Producte. Wohl aber erhielt ich ähnliche, als ich in einer zugeschmolzenen Röhre Chrysopikrin mit Wasser und wenig Schwefelsäure während 12 Stunden bis auf 160° C. erhitzte.

Das zu den nachstehenden Analysen benutzte Chrysopikrin war, mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, frei von Schwefel und Stickstoff, und verbrannte ohne Asche. Die schönen, ziemlich grossen Krystalle liessen unter dem Mikroskop Flächen und Winkel erkennen, von denen nicht mit voller Sicherheit entschieden werden konnte, ob sie rhombischen oder quadratischen Prismen angehören, ich glaube das Letztere. Bei 100° verlor dasselbe kein Wasser.

| | | | | | in 100 Theilen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | C | H | O |
| 1) 0,3305 | = 0,8555 $CO_2$ | u. | 0,1255 | HO | 70,565 | 4,218 | 25,217 |
| 2) 0,3735 | = 0,9715 | „ | „ 0,1705 | „ | 70,965 | 4,566 | 24,469 |
| 3) 0,2915 | = 0,7965 | „ | „ 0,1145 | „ | 70,542 | 4,440 | 25,018 |
| | | | im Mittel | | 70,690 | 4,408 | 24,902 |

Rochleder und Heldt (Ann. Chem. Pharm. XLVIII, 12 ff.) haben für die Chrysophansäure im Mittel 68,5 Kohlenstoff und 4,5 Wasserstoff gefunden und die Formel $C_{10}H_4O_3$ aufgestellt, welche 68,12 C, 4,54 H und 27,34 O voraussetzt. Gerhardt in seinem Traité de Chimie stellt neben diese eine andere, $C_{28}H_{10}O_8$, welche aber 69,42 C, 4,13 H und 26,45 O verlangt und Strecker hat in der neuesten Auflage seiner organischen Chemie diese Letztere allein, obgleich mit einem Fragezeichen, aufgenommen. Da Gerhardt keinen Grund für seine Abänderung anführt, in den vorliegenden Analysen aber keiner liegt, so werde ich die Formel von R. und H. beibehalten, um das Chrysopikrin mit der Chrysophansäure in Beziehung zu bringen. Ich werde sie nur, da keine Atomgewichtsbestimmung diess hindert, dreifach nehmen. Die Formel $C_{30}H_{10}O_8$ für das Chrysopikrin, welche 70,6 Kohlenstoff und 4,3 Wasserstoff entspricht, stellt dann dasselbe als Chrysophansäure — Wasser dar.

# Ueber Hexylverbindungen

*von Erlenmeyer und Wanklyn.*

(Fortsetzung von VI. S. 575.)

## *Essigsäure-Hexyläther.*

*Darstellung.* Die Auflösung von Hexylen oder Hexylalkohol in Schwefelsäure (vgl. diese Zeitschr. VI. 284 u. 286) wird mit 8 bis 10 Volumen Eisessig vermischt der Destillation unterworfen. Das Uebergegangene wird mit Wasser gewaschen und getrocknet [1]).

*Eigenschaften.* Farblose, angenehm dem Palmrosenöl ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser fast unlöslich ist. Sie siedet bei 155 bis 157° (corrigirt) unter 787 Mm. Druck.

Ihr spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8778
bei 50° = 0,8310

Ausdehnungscoefficient für 50° = 0,0563.

Der Essigsäurehexyläther wird durch weingeistige Kalilösung beim Erhitzen im Wasserbad vollkommen in essigsaures Kali und Hexylalkohol zerlegt, ohne dass sich eine Spur Hexylen dabei bildet. In gleicher Weise verhält er sich gegen eine Lösung von Natrium in Hexylalkohol.

Beim 12stündigen Erhitzen des Essigsäurehexyläthers für sich im zugeschmolzenen Rohr bei 200° später bei 210° und zuletzt bei 220° fand nicht die geringste Veränderung statt, die Flüssigkeit hatte nicht die geringste saure Reaction angenommen und destillirte constant bei ihrem Siedepunkt über.

Die Analyse dieses Destillats mit chromsaurem Blei und saurem chromsaurem Kali ausgeführt gab folgende Resultate:

0,3329 grm. Substanz.

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| lieferten | 66,56 | 11,18 |
| berechnet | 66,67 | 11,11 |

für die Formel: $C_8H_{16}O_2$.

Wenn man sich erinnert, dass Wurtz [2]) beim Erhitzen seines

1) Spuren von Hexyljodür, welche noch darin sein können, werden leicht durch Natrium bei gewöhnlicher Temperatur zerstört.

2) Diese Zeitschr. VI. 561.

Essigsäureamyläthers aus Amylen auf 200° eine fast vollständig Zersetzung desselben in Essigsäure und Amylen bewirken konnt so darf man wohl die Vermuthung wiederholen, [1]) dass unser Hexy alkohol nicht homolog ist mit dem von Wurtz Amylenhydrat ge nannten Körper. Vielleicht gelingt es uns sogar, was Wurtz m Amylen und Essigsäure begreiflicher Weise nicht gelungen is Hexylen direct mit Essigsäure zu verbinden.

Von hohem Interesse wird es ferner sein eine vergleichend Untersuchung des Verhaltens und der Derivate desjenigen Hex lens vorzunehmen, welches Wurtz bei der Einwirkung von Chlo zink auf Amylalkohol gewonnen hat und dessen relative Co stitution wahrscheinlich eine andre ist als die des unsrigen. Wurtz giebt an, dass die Jodwasserstoffverbindung desselben schon gege 150° siedet, während der Siedpunkt unsers Hexyljodürs erst b 167,5° (unter 753 Mm.) liegt. Auch der daraus von Wurtz da gestellte Alkohol siedete bei ungefähr 130°, während unser Hexyl alkohol bei 137° siedet.

Heidelberg, den 6. Februar 1864.

---

## *Reboul.* Ueber das Valerylen, ein neues Homologe des Acetylens.

Compt. rend. LVIII, 214.

*Darstellung.* Durch Erhitzen von Monobromamylen ($C_{10}H_9Br$) mit einer gesättigten alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzene Rohr während einiger Stunden auf 140°. Bei Zusatz von Wass scheidet sich auf der Oberfläche eine Schicht ab, welche aus Va lerylen, Monobromamylen und Alkohol besteht. Dieselbe wird m kaltem Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen und dan destillirt. Das Valerylen, dessen Siedepunkt weit niedriger lieg als der des Monobromamylens, geht zuerst über.

---

1) Diese Zeitschr. VI 574.
2) ibid 419.

*Eigenschaften.* Das Valerylen ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit, viel leichter [1]) als Wasser und darin unlöslich oder sehr wenig löslich, von einem penetranten Lauchgeruch. Es siedet gegen 44 bis 46° unter 745 Mm. Druck.

| *Analyse* | gefunden | berechnet für die Formel $C_{10}H_8$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 87,31 [2]) | 88,23 |
| Wasserstoff | 12,04 | 11,76 |
| | 99,35 | 99,99 |

Die nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab 2,3568 (68,0644 d. R.) nahezu übereinstimmend mit der berechneten: 2,354, (68. d. R.). Die Zahl 2,3568 ist das Mittel aus 5 Bestimmungen, welche bei 64°, 70°, 80°, 89° und 94° ausgeführt wurden. Die kleinste Zahl war 2,342, und die grösste 2,372 (bei welcher Temperatur diese erhalten wurde, ist in d. O. A. nicht angegeben. d. R.)

Das Valerylen wird nicht durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung aufgenommen, selbst nicht nach mehrtägiger Berührung damit.

Mit Brom vereinigt es sich so energisch, dass man es mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben und das Brom tropfenweise zusetzen muss. Unter solchen Umständen zeigen sich nur sehr wenig Bromwasserstoffdämpfe, aber das Valerylen nimmt nur 2 Atome Brom auf und bildet $C_{10}H_8Br_2$ [3]).

Dieses Bromür ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, es fängt ungefähr bei 168° an zu sieden, indem es sich schwach bräunt und Bromwasserstoff ausgiebt. Der Siedepunkt erhöht sich aber, die Masse wird mehr und mehr schwarz und die Bromwasserstoffent-

1) In d. O. A. ist kein spec. Gew. Bestimmung angegeben. D. R.

2) Verf. sagt in einer Anmerkung, der geringe Verlust an Kohlenstoff rührte von einer Spur Alkohol her, welche das Valerylen zurückgehalten habe.

3) Verf. sagt in einer Anmerkung, dass dieses Bromür mit einem Ueberschuss von Brom in zugeschmolzenem Rohr (bei welcher Temperatur?) eine neue Quantität aufnimmt und einen festen Körper bildet, wahrscheinlich das Tetrabromür. Uebrigens entwickelte sich beim Oeffnen des Rohrs Bromwasserstoff. Verf. hatte zu wenig Substanz für die Analyse, er wird später darauf zurück kommen.

wicklung nimmt zu. Unterbricht man die Destillation bei 195°, wenn ² der Flüssigkeit übergegangen sind und unterwirft das Destillat d Analyse, so ergiebt sich ein Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wi ihn die Zusammensetzung $C_{10}H_8Br_2$ erfordert. (Zahlen sind in O. A. nicht angegeben d. R.)

Dieses Bromür zersetzt sich mit alkoholischer Kalilösung un ter Abscheidung von Bromkalium und liefert ein flüchtiges noc stärker lauchartig riechendes bromhaltiges Product, das sich ene gisch mit Brom vereinigt. Verf. hält es für wahrscheinlich, da dieses Product Monobromvalerylen ist, das mit alkoholischem Ka noch weiter HBr verlieren und einen Kohlenwasserstoff von de Zusammensetzung $C_{10}H_6$ liefern wird. Mit der Entdeckung de $C_{10}H_8$ ist nun folgende Reihe bekannt, (deren Glieder nach 3 ve schiedenen Principien benannt sind. E.)

$C_4H_2$ Acetylen (E. Davy, Berthelot)
$C_6H_4$ Allylen (Sawitsch)
$C_8H_6$ Crotonylen (Caventou)
$C_{10}H_8$ Valerylen (Reboul).

---

*P. Alexeyeff* und *F. Beilstein*. **Leichte Darstellung des Zinkäthyls.**

Compt. rend. LVIII, 171.

Die Darstellung des Zinkäthyls war schon bedeutend verei facht worden durch die Anwendung der Zinknatriumlegirung sta des Zinks für sich. Da diese Legirung von Aethyljodür leicht a gegriffen wird, so kann man das Zinkäthyl ohne weitläufige A parate geradezu in einem gewöhnlichen Glaskolben darstellen. D einzige Uebelstand bei der Bereitung grösserer Quantitäten ist d häufige Darstellung der Legirung.

Es ist den Verff. gelungen, diesen Uebelstand dadurch sehr reduciren, dass sie ein Gemenge von wenig Legirung mit viel Zin drehspänen anwendeten.

Man nimmt die letzteren ohne sie vorher anzuätzen gerade wie sie der Handel liefert und trocknet sie über Schwefelsäur Auf 100 grm. Aethyljodür wendeten die Verff. 7 bis 8 grm. d

Legirung und 70 bis 80 grm. Zinkdrehspäne an. Die Operation schien noch viel regelmässiger zu verlaufen, als bei Anwendung der Legirung allein, und die Ausbeute war immer die der Berechnung entsprechende. Hiernach wäre also die einmalige Darstellung der Legirung für eine beträchtlich grössere Menge von Zinkäthyl ausreichend, als nach der früheren Angabe diese Zeitschrift V. 488.

---

*Dieselben.* **Ueber die Synthese des Propylens und einen Versuch zur Darstellung von Chromäthyl.**

Compt. rend. LVIII. 172.

*Wirkung des Bromoforms auf Zinkäthyl.* — „Man weiss, dass das Chloroform das Zinkäthyl unter Erzeugung von Amylen nach folgender Gleichung zersetzt: (diese Zeitschr. V, 515)

$$CHCl_3 + 3\,ZnC_2H_5 = C_5H_{10} + 3\,ZnCl + C_2H_6.$$

Es war desshalb interessant, die Wirkung des Bromoforms und Jodoforms zu studiren, zumal da diese Körper, zwar in ihren Formeln, aber nicht immer in ihren Reactionen analog sind. Wir erinnern nur an die ganz verschiedene Reaction derselben auf Alkoholnatrium. Das Experiment hat unsere Erwartung nicht getäuscht. Das Bromoform wirkt weit lebhafter als das Chloroform. Jeder Tropfen Bromoform, welcher auf das abgekühlte Zinkäthyl fällt, bringt eine der heftigsten Reactionen hervor. Die sich dabei entwickelnden flüchtigen Producte wurden durch eine abgekühlte Röhre in Brom eingeleitet, welches sich in einem Kugelapparat befand. In der abgekühlten Röhre verdichtete sich eine gegen 41° siedende Flüssigkeit, welche nur aus reinem Aethylbromür bestand. Die entstehenden Gase wurden vollkommen durch das Brom absorbirt."

Nach dem Vermischen der Bromflüssigkeit mit kaustischer Soda wurde ein gegen 142° siedendes Oel erhalten, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Propylenbromürs zeigte. Gleichzeitig hatte sich eine geringe Menge Aethylenbromür gebildet von etwas Aethylen herrührend, das sich bei fast allen Reactionen des Zinkäthyls als secundäres Product erzeugt. Die Reaction findet also nach folgender Gleichung statt:

$$CHBr_3 + 2\,ZnC_2H_5 = C_3H_6 + C_2H_5Br + 2\,ZnBr"$$

„Das so erhaltene Propylenbromür wurde mit Natriumalko behandelt und das entwickelte Gas in eine ammoniakalische ferchlorürlösung geleitet. Man erhielt den charakteristischen ben Niederschlag von Kupferallylür (*allylür de cuivre.*) Es demnach kein Zweifel sein, dass das synthetisch durch Ve gung der beiden Radicale $\overset{\prime\prime\prime}{C}H$ und $\overset{\prime}{C_2H_5}$ erzeugte Propylen tisch ist mit dem durch die gewöhnlichen Mittel (?) erhaltenen pylen [1]."

„*Das Jodoform* wirkt ebenfalls mit grosser Heftigkeit Zinkäthyl ein, man hat übrigens keine flüchtigen Producte c beobachtet. Es findet hier wahrscheinlich die Bildung einer d ten Verbindung statt. Wenigstens bekam man, nachdem eine deutende Menge von Jodoform in das Zinkäthyl eingetragen bei der Destillation ein Product, welches eine grosse Menge Z äthyl enthielt."

„Wir schliessen mit der Bemerkung, dass wir vergeblich sucht haben, ein Chromäthyl darzustellen. Das violette Ch chlorid wirkt erst bei einer sehr hohen Temperatur auf das Z äthyl ein. Die grüne Färbung der Flüssigkeit zeigt eine Re tion des Sesquichlorürs zu Protochlorür (?) an Eine Mischung Sesquichlorür mit Zinkäthyl wurde mehrere Tage auf 120° erh Beim Oeffnen des Rohrs beobachtete man eine heftige Gasentv lung. Der Rohrinhalt mit durch Salpetersäure angesäuertem V ser behandelt, lässt ein graues Pulver, das sich in HCl unter Wa stoffentwicklung und Grünfärbung der Flüssigkeit auflöst. Da genau das Verhalten des metallischen Chroms. Statt eines Ae lürs hat man also nur Zersetzungsproducte desselben bekomm

---

1) Vor der Hand lässt sich nur behaupten, dass das von den Verff. thetisch dargestellte Propylen beim Behandeln seines Bromürs mit Natri koholat einen Kohlenwasserstoff liefert, der in ammoniakalischer Kupferch lösung einen gelben Niederschlag erzeugt, wie das Propylen, welche Allyljodür mit Quecksilber und Salzsäure entwickelt wird; denn nu diesem hat Sawitsch gearbeitet. Es ist noch keineswegs eine ausgem Sache, dass das Propylen von Reynolds aus Amylalkohol identisch is dem aus Allyljodür. *E.*

P. *Schützenberger.* **Notiz über die Umwandlung des coagulirten Albumins und Caseins in ein lösliches, in der Wärme coagulirendes Albumin.**

Verf. hat coagulirtes Eiweiss, das nach der Methode von Lieberkühn rein erhalten worden war, in möglichst wenig Kali gelöst (wieviel Wasser angewendet wurde, ist in d. O. A. nicht angegeben d. R.). Die Lösung des Kalialbuminats behandelte er hierauf mit einem Ueberschuss von Essigsäure, um den anfangs entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen, und unterwarf die Lösung der Dialyse durch Pergamentpapier. Die Diffusion ging alsbald von Statten und als sowohl die innere wie die äussere Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigte, wurde die erstere untersucht. Wie wohl sie klar war, zeigte sie schwaches Opalisiren. Unter dem Einfluss der Wärme coagulirte sie zu grossen weissen unlöslichen Flocken, in gleicher Weise wurde sie durch Salpetersäure und Mineralsäuren niedergeschlagen. Trotz dieser scheinbaren Aehnlichkeit mit den natürlichen Eiweisslösungen bietet sie auch bemerkenswerthe Unterschiede dar; so wird sie durch eine sehr kleine Menge Alkali oder eines neutralen Salzes ebenfalls coagulirt. Diese Eigenschaften zeigt jedoch auch, nur in weniger ausgesprochenem Grade das filtrirte nicht vorher coagulirte Eierweiss, wenn es mit Essigsäure angesäuert und der Dialyse unterworfen wird.

Die salzsaure Lösung des Caseins liefert nach der Diffusion ganz ähnliche Resultate. Die Flüssigkeit coagulirt in der Wärme und durch Mineralsäuren, wird aber durch Essigsäure nicht gefällt. Nach der Filtration ist sie vollkommen klar. Verf. bemerkt, dass dieses Resultat mit der Ansicht von Scherer und von Skrzeczka und Rollet, welche das Milchcasein als ein Alkalialbuminat ansehen, übereinstimmt.

Diese Notiz sei nur bestimmt, Datum zu nehmen, Verf. wird seine Versuche fortsetzen.

---

## V. de Luynes. Ueber die Reduction des Erythrits durch Jodwasserstoffsäure.

Bullet. soc. chim. Paris VI. 11.

Verf. beschreibt jetzt genauer die Verfahrungsweise, deren e sich zur Darstellung des Jodürs aus dem Erythrit bedient.

In einer mit gewöhnlicher Vorlage versehenen tubulirten Re torte übergiesst er 30 grm. vollkommen getrockneten am beste geschmolzenen Erythrit mit 350 bis 400 grm. rauchender Jodwa serstoffsäure und erhitzt um eine langsame Destillation zu bekomme

Es entwickle sich zuerst eine kleine Menge Jodwasserstof säure, welche man in Wasser auffängt, dann werde die Flüssig keit dunkler durch Freiwerden einer grossen Menge von Jod. Bal trete Sieden ein und gleichzeitig destillire unzersetzte Jodwasse stoffsäure mit rohem Butylenjodhydrat.

Dieses wird mit einer concentrirten Kalihydratlösung ge schüttelt und mit viel Wasser gewaschen. Es besitze dann ein schwach gelbliche Farbe, welche dem feuchten Product angehöre

Bei einem Versuch lieferten 10 grm. Erythrit 17 grm. feuch tes Product, die Berechnung verlangt 15 grm.

Bei einem zweiten Versuch erhielt Verf. aus 30 grm. Eryth rit etwas mehr als 50 grm. feuchtes Jodür, während 45 hätten er halten werden sollen [1]).

Um das Jodür zu reinigen, genüge es, dasselbe mit geschmol zenem Chlorcalcium zu digeriren und einer zweiten Destillation z unterwerfen.

Verf. sagt: „Wenn die Operation gut geleitet wurde, so ent wickelt sich während dieser Rectification nur eine wenig beträch liche Menge von Jod und gleichzeitig bildet sich in der Retort ein leichter Absatz von Kohle. Diese theilweise Zersetzung rüh von unvollkommener Reduction des Erythrits her."

1) Verf. bemerkt zum Ueberfluss, es sei klar, dass der Gewichtsübe schuss von eingeschlossenem Wasser und von einigen beigemischten Unreini keiten herrühre, er giebt aber nicht an, wieviel trocknes, reines Jodür i diesem Wassergemisch enthalten war, so dass man eben so wenig weiss, w sich die Ausbeute zur Berechnung verhält, als hätte Verf. gar keine Zahl angegeben. *E.*

Das Rectificat soll nach dem Schütteln mit Quecksilber und nochmaligem Destilliren vollkommen farblos erhalten werden, aber nach einiger Zeit am Lichte gelb werden.

Verf. bemerkt nun noch ausdrücklich, dass ein Kohlensäurestrom zur Ausführung der Reduction des Erythrits nicht nothwendig sei [1]), es genüge einen gewöhnlichen Destillirapparat anzuwenden. Die einzige Bedingung zum Gelingen sei die Concentration der Jodwasserstoffsäure.

Die Säure, deren sich Verf. bediente, hatte ein spec. Gew. von 1,99 und Herr Menier habe die Güte gehabt, dem Verf. speciell eine gewisse Quantität davon zu bereiten [2]).

Diese Säure habe folgende Eigenschaften: Auf 40° erhitzt fängt sie an Gas zu verlieren, das sich bei 55° in grosser Menge entwickelt, bei dieser Temperatur bleibt das Thermometer eine Zeit lang stationär, dann hört die Gasentwicklung auf und das Thermometer steigt plötzlich auf 126°, wobei die Destillation regelmässig verlauft. Das Uebergehende hat ein spec. Gew. von 1,700.

Die Säure von 1,99 müsse in Flaschen mit gut verbundenem Stopfen aufbewahrt werden wegen der Tension des freiwerdenden Gases.

Verf. sagt nun, er habe keine befriedigenden Resultate erhalten bei Anwendung der Säure von 1,700 spec. Gew. deren sich Erlenmeyer und Wanklyn zur Reduction des Mannits bedient hatten. Es bilde sich ein bedeutender Absatz von Jod und bei der Destillation erhalte man auch eine ölige Flüssigkeit, welche Butylenjodhydrat zu sein scheine. Wenn man diese mit Kalilauge schüttele, so behalte sie eine grünliche Farbe, von der man sie nicht

1) Der Kohlensäurestrom, welchen wir bei der Zersetzung des Mannits mit Jodwasserstoff anwenden, hat mit der Reduction nichts zu thun, er dient nur dazu, die Flüssigkeit in beständiger Bewegung zu erhalten, um das Stossen zu vermeiden, und trägt dazu bei, das Hexyljodür rasch in die Vorlage zu führen und damit der Einwirkung des heissen Lösung von Jod in Jodwasserstoff zu entziehen. Bei der Zersetzung der Glycerins durch Jodwasserstoff wende ich ebenfalls keinen Kohlensäurestrom an. *E.*

2) Es ist zu beklagen, dass Verf. die Darstellungsmethode des Herrn Menier nicht mitgetheilt hat. *E.*

befreien könne. Bei der Destillation zersetze sie sich in grosser Men unter Ausgeben von Jod und man könne nur durch häufig wiederholte Rectification eine unzersetzt destillirende Flüssigkeit erhalten, verliere dabei aber die grösste Menge des Products. Dass Stenhouse kein reines Butylenjodhydrat erhalten konnte, hätte darin seinen Grund, dass er zu verdünnte Jodwasserstoffsäure benutzt habe.

Wenn man eine zu verdünnte Jodwasserstoffsäure angewendet habe, was man an der grünen Farbe des Products bemerke, könne man ein gutes Resultat erhalten, wenn man das Rohproduct ein zweites Mal mit einer sehr kleinen Menge Jodwasserstoff destillire. Dies sei auch rathsam, wenn mit concentrirter Säure die erste Destillation zu rasch ausgeführt worden sei.

Zuletzt sagt Verf. Es gehe hieraus hervor, dass man bei Reductionen dieser Art nur Resultate erhalte mit einer bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure. Man wisse übrigens, dass man bei den Reactionen der Chlorwasserstoffsäure auf organische Substanzen, wiewohl dieselben einer andern Classe von Erscheinungen angehören, keine gewöhnliche, sondern bei 0° gesättigte Chlorwasserstoffsäure anwenden müsse, wie diess Berthelot bei dem grössten Theil seiner Versuche gethan.

*Bemerkung.* Bevor ich nicht die Versuche des Verf. wiederholt habe, verstehe ich seine Auseinandersetzung nicht. Entweder zersetzt die Jodwasserstoffsäure schon unter 40° oder ich will sogar sagen, unter 55° den Erythrit und dann brauchte man ihn gar nicht zu destilliren, sondern nur zu decantiren, oder der Verf. lässt in Wirklichkeit nur Jodwasserstoffsäure von 1,700 spec. Gew. auf den Erythrit einwirken, denn er operirte ja ohne Druck, und bei gewöhnlichem Atmosphärendruck entweicht bei 55° soviel Gas aus der Säure von 1,99 spec. Gew. dass Säure von 1,700 zurückbleibt. Wenn Verf. behauptet, es bilde sich bei Anwendung der Säure von 1,700 spec. Gew. ein bedeutender Absatz von Jod, so kann das nur richtig sein, wenn eine zu geringe Menge überschüssiger (nicht zur Reaction verbraucht werdender) Jodwasserstoffsäure angewendet wurde, oder wenn die Destillation wegen mangelnden Gasstromes so lange fortgesetzt werden musste, dass d

Jodwasserstoffsäure, die zur Lösung des Jods dienen soll, zum grössten Theil übergegangen war.

Eine bei 0° gesättigte Jodwasserstoff- oder Chlorwasserstoffsäure hat nur dann einen Sinn und kommt nur dann zur Wirkung, wenn man sie in geschlossenen Gefässen anwendet.

Die grüne Färbung des Jodürs haben wir auch bei der Zersetzung des Mannits beobachtet und angegeben, aber auch mitgetheilt, dass man ein farbloses Product erhält, wenn man das grüne Rohproduct mit Wasserdampf destillirt. In neuerer Zeit haben wir gefunden, dass man grössere Mengen von Hexyljodür, das gleich von vornherein nur schwach gelb gefärbt ist, in einer Operation darstellen kann, wenn man während der Destillation von Zeit zu Zeit etwas Phosphor in die Retorte bringt. In diesem Fall ist aber der Kohlensäurestrom ganz unentbehrlich. *E.*

---

## *Alluard.* Versuche über die Siedetemperatur einiger binären Gemische von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig in allen Verhältnissen lösen.

Compt. rend. LVIII, 82.

Verf. hat beobachtet, dass wenn zwei flüchtige Flüssigkeiten, die sich gegenseitig in allen Verhältnissen lösen, mit einander gemischt in einer mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen kupfernen Retorte mit einer gut regulirten Lampe erhitzt werden, sie eine ebenso constante Siedetemperatur zeigen, als wenn man eine einzige reine Flüssigkeit erhitzt. [1])

Die Flüssigkeiten, die zu den nachstehenden Versuchen dienten, waren, bevor sie gemischt wurden, sehr sorgfältig gereinigt worden und es wurde dafür gesorgt, dass sich das Verhältniss der Gemischtheile während der Dauer eines Versuchs nicht veränderte. Durch Abänderung der relativen Mengen beider Flüssigkeiten wurden Siedetemperaturen erhalten, die zwischen denen der isolirten reinen Substanzen liegen.

---

1) Vergl. auch Regnault, Mémoires de l'acad. sc. XXVI.

Nach den erhaltenen Resultaten lässt sich erwarten, dass möglich sein wird, jede beliebige Temperaturgrade zwischen 3 und 100° herzustellen und sie, bis auf $^1/_4$ oder selbst fast bis a $^1/_{10}$ Grad genau, so lange zu erhalten, als man will.

*Mischung von Aether und Schwefelkohlenstoff.*

| Gewicht des Aethers. | Gewicht des Schwefelkohlenstoffs. | Verhältniss des Gewichts des Schwefelkohlenstoffs zum Gewicht des Aethers. | Mittlerer Stand zweier Thermometer, die mittelst eiserner, mit Quecksilber gefüllten Röhren in den Dampf eintauchten. | | Temperatur-Differenz. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | unter dem Drucke von 730 mm. | unter dem normalen Druck von 760 mm. | |
| Aether allein | | | 34,°4 | 35,°5 | 1,°1 |
| 150,00 grm. | 300 grm. | 2,0 | 36, 4 | 38, 0 | 1, 6 |
| 78,95 „ | 300 „ | 3,8 | 38, 2 | 39, 8 | 1, 6 |
| 55,55 „ | 300 „ | 5,4 | 39, 8 | 41, 7 | 1, 9 |
| 30,00 „ | 300 „ | 10,0 | 41, 1 | 43, 0 | 1, 9 |
| 15,00 „ | 300 „ | 20,0 | 43, 0 | 45, 5 | 2, 5 |
| Schwefelkohlenstoff allein | | | 44, 9 | 47, 7 | 2, 8 |

*Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol.*

| Gewicht des Schwefelkohlenstoffs. | Gewicht des Alkohols. | Verhältniss des Gewichts des Alkohols zu dem Gewichte des Schwefelkohlenstoffs. | Mittlerer Stand zweier Thermometer, die in den Dampf mittelst eiserner mit Quecksilber gefüllten Röhren eintauchten. | | Temperatur-Differenz. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | unter dem Drucke von 725 mm. | unter dem normalen Drucke von 760 mm. | |
| Schwefelkohlenstoff allein | | | 44,°70 | 47,°7 | 3,°00 |
| 150,0 grm. | 300 grm. | 2 | 46, 10 | 48, 1 | 2, 00 |
| 75,0 „ | 300 „ | 4 | 49, 10 | 51, 0 | 1, 90 |
| 60,0 „ | 300 „ | 5 | 55, 10 | 57, 2 | 2, 10 |
| 50,0 „ | 300 „ | 6 | 59, 10 | 61, 0 | 2, 10 (1,90) |
| 37,5 „ | 300 „ | 8 | 62, 10 | 64, 0 | 2, 10 (1,90) |
| 25,0 „ | 300 „ | 12 | 65, 70 | 67, 5 | 1, 80 |
| 15,0 „ | 300 „ | 20 | 70, 00 | 71, 5 | 1, 50 |
| 10,0 „ | 300 „ | 30 | 72, 60 | 74, 1 | 1, 50 |
| 5,0 „ | 300 „ | 60 | 75, 50 | 77, 0 | 1, 50 |
| Alkohol allein | | | 77, 06 | 78, 5 | 1, 54 (1.44) |

*Mischung von Alkohol und Wasser.*

| Gewicht des Alkohols. | Gewicht des Wassers. | Verhältniss des Gewichts des Wassers zum Gewicht des Alkohols. | Mittlerer Stand zweier Thermometer, die in den Dampf mittelst eiserner, mit Quecksilber gefüllten Röhren eintauchten. unter dem Drucke von 735,1 mm. | unter dem normalen Drucke von 760 mm. | Temperatur-Differenz. |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol allein | | | 77,°50 | 78,°50 | 1,°00 |
| 300 grm. | 450 grm. | 1,5 | 81, 85 | 82, 85 | 1, 00 |
| 300 „ | 900 „ | 3,0 | 83, 10 | 84, 05 | 0, 95 |
| 200 „ | 1000 „ | 5,0 | 85, 20 | 86, 20 | 1, 00 |
| 125 „ | 1000 „ | 8,0 | 86, 20 | 87, 25 | 1, 05 |
| 100 „ | 1000 „ | 10,0 | 88, 90 | 89, 90 | 1, 00 |
| 50 „ | 1000 „ | 20,0 | 92, 20 | 93, 20 | 1, 00 |
| 60 „ | 1800 „ | 30,0 | 93, 35 | 94, 45 | 1, 15 (1, 10) |
| 15 „ | 900 „ | 60,0 | 96, 10 | 97, 20 | 1, 10 |
| Wasser allein | | | 99, 00 | 100, 00 | 1, 00 |

Bevor Verf. zu den 150 grm. Aether (I. Tabelle) die 300 grm., also das doppelte Gewicht Schwefelkohlenstoff hinzumischte, wodurch der Siedepunkt des Aethers nur ungefähr um 2° erhöht wird, machte er mehrere Versuche mit weit geringeren Mengen von Sulfür. Es zeigte sich dabei auffallenderweise, dass wenn dem Aether $^1/_{10}$ seines Gewichts Schwefelkohlenstoff beigemischt ist, er bei derselben Temperatur siedet, als wenn er rein ist. Die Gemische von Schwefelkohlenstoff und Alkohol, sowie von Alkohol und Wasser liessen das Gleiche beobachten. Es geht daraus hervor, dass der Siedepunkt einer Flüssigkeit ein schlechtes Kriterium ihrer Reinheit ist, wenn man nicht das von Regnault angegebene Verfahren (Mémoires de l'Acad. des sc. t. XXVI, 644), die Spannkraft der Dämpfe, die von der fraglichen Flüssigkeit ausgegeben werden, successiv nach der statischen und dynamischen Methode zu bestimmen zu Hülfe nimmt. Regnault hat auf diese Weise die Gegenwart von $^1/_{1000}$ einer flüchtigen Substanz, die dem Alkohol oder dem Schwefelkohlenstoff zugesetzt war, erkennen können.

Weiterhin kommt man zu dem Schluss, dass es manchmal unmöglich ist, durch Destillation zwei gemischte Flüssigkeiten zu trennen, wenn im Gemisch nur einige Hundertel und selbst bisweilen ein Zehntel der einen Substanz enthalten ist. Diess rührt

daher, dass die Mischung bei derselben Temperatur siedet diejenige Flüssigkeit, von welcher die grösste Menge vorhand

Verf. sagt: „Die Resultate, welche Berthelot[1]) in Abhandlung über die Destillation gemischter Flüssigkeiten theilt, werden durch die angeführten Ergebnisse meiner V che, die in ganz verschiedener Absicht und lange vor der cation jener Abhandlung angestellt waren, bestätigt."

---

*Dr. Max Berend.* **Die Einwirkung von Brom auf die vol dig geschwefelten Kohlensäureäther.**

Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 333,

Behandelt man die Verbindung $CS \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} S_2$ mit Brom so g die Mischung zu einem rothen Krystallbrei, ohne merklich wasserstoff auszugeben. Die Krystalle lösen sich in übersc gem Brom auf und scheiden sich bei dessen Verdunstung in sen sechsseitigen Prismen wieder aus. An der Luft zerfäll leicht unter Ausstossen von Bromwasserstoffdämpfen, inden der Aether regenerirt.

Cahours [2]) hat eine ähnliche Bromverbindung aus den respondirenden Methyläther erhalten, die er für ein Substitu product hält. Verf. konnte aber auch bei Darstellung Verbindung keine Bromwasserstoffbildung wahrnehmen. Di verhalte sich in Allem wie die Aethylverbindung (s. o.). schliesst aus den Erscheinungen bei der Darstellung und aus Verhalten der Verbindung, dass sich 1 Mol. Brom nur phys lisch angelegt habe, ohne in chemische Reaction oder dung zu treten. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5$ | 18,40 | 18,09 | 18,52 | $C_5$ |
| $H_{10}$ | 3,07 | 3,35 | 2,47 | $H_8$ |
| $S_3$ | 29,45 | 29,72 | 29,63 | $S_3$ |
| $Br_2$ | 49,08 | 49,52 | 49,38 | $Br_2$ |
| | 100,00 | 100,68 | 100,00 | |

---

1) Diese Zeitschr. VI. 698.

2) Ann. Chem. Phys. [3] XIX. 162.

Obgleich die Analyse hier keine endgültige Entscheidung geben kann, so sieht man doch aus den erhaltenen Zahlen, dass der Kohlenstoff und Wasserstoff mehr der Zusammensetzung $C_5H_{10}S_3Br_2$ entspricht als der $C_5H_8S_3Br_2$, hingegen der Schwefel- und Bromgehalt mehr mit der letzteren Zusammensetzung stimmen, die Werthe der letzteren weichen aber andrerseits nicht so weit ab von der ersteren Zusammensetzung, dass man sie dafür geradezu verwerfen müsste.

Da bei der Aethyl- und Methylverbindung die angestellten Reactionen immer den ursprünglichen Aether regeneriren, so scheint dem Verf. kein Zweifel übrig zu sein, dass das Brom nur wie Krystallwasser fungirt, „so zu sagen Krystallbrom ist."

So zersetze Wasser die Krystalle unter Bromwasserstoffbildung und besonders entscheidend für die Natur dieses Körpers scheint dem Verf. zu sein, dass concentrirte Kalilauge ebenfalls nicht weiter eingreift, sondern einfach Brom wegnimmt, und den Aether zurückbildet, der durch Behandlung mit Brom wieder krystallisire. Ein Substitutionsproduct würde bei dieser Reaction wohl eine tiefergehende Zersetzung erleiden. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure oxydiren die Körper unter Abscheidung von Brom. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin sind dieselben löslich, am besten in Schwefelkohlenstoff, die schönsten Krystalle erhält man durch Verdunsten der Lösung in überschüssigem Brom.

Verf. schliesst mit der Bemerkung: „Es ist übrigens dieser Fall der Vereinigung von Brom mit einem andern Körper zu einem Krystallmolekül kein vereinzelter. Ich erinnere nur an die Weltzien'schen Superchloride und Superjodide des Tetramethylammoniums, deren Constitution wohl auch am besten so erklärt wird, dass 2 oder 4 Atome Chlor oder Jod sich mit dem Tetramethylammoniumjodid zu Krystallen vereinigen ohne durch chemische Verwandtschaft gebunden zu werden. Bei den vollständig geschwefelten Aethern scheint diese Fähigkeit, mit den Haloiden zusammen zu krystallisiren eine durchgehende Eigenschaft zu sein, denn auch aus $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ CS\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} S_2$ erhielt ich durch Behandeln mit Jod einen in

schönen grünglänzenden sechsseitigen Nadeln krystallisirten Körper, der sich ebenfalls ohne Jodwasserstoffentwicklung bildete. Ich hatte jedoch zu wenig Material, um eine Analyse dieses Körpers machen zu können. Wahrscheinlich ist er entsprechend den beiden andern beschriebenen Körpern $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})_2\\ CS\end{matrix}\right\} S_2 + J_2$ zusammengesetzt."

*Bemerkung.* Das einzig Auffallende, das nicht ganz mit der Erklärung des Verf. zu stimmen scheint, ist die Zersetzungsweise der in Rede stehenden Verbindungen durch Wasser. Es bildet sich Bromwasserstoff und der ursprüngliche Aether. Was wird dabei aus dem Sauerstoff des Wassers? Man sollte erwarten, es scheide sich das „Krystallbrom" als solches ab, wenn überhaupt eine Veränderung eintritt: denn das Brom zersetzt sich doch so leicht nicht mit Wasser und nach der Erklärung des Verf. darf es nicht als nascirendes Brom angenommen werden. Wäre es nicht noch denkbar, dass das Brom, ohne Wasserstoff zu substituiren, doch in chemischen Austausch getreten wäre. Es scheint mir nicht gerade widersinnig anzunehmen, dass 1 Atom Brom an die Stelle von 1 Aeq. Schwefel (mit 1 Aeq. Kohlenstoff in Verbindung,) und das andere Atom an die Stelle des 1 Aeq. Kohlenstoff (mit 1 Aeq. Schwefel in Verbindung) getreten sei und eine Verbindung von folgender Zusammensetzung gebildet habe, in Radicalen ausgedrückt:

$$\overset{IV}{C}(\overset{\prime}{Br})(\overset{\prime}{SBr})(\overset{\prime}{SC_2H_5})_2$$

typisch ausgedrückt

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C}Br\\ (C_2H_5)_2\\ Br\end{matrix}\right\} S_3 \text{ dem } \left.\begin{matrix}CH\\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} O_3$$

dreibasischen Ameisensäureäther entsprechend.

Die Einwirkung von Wasser oder Kalihydrat würde dann darin bestehen, dass das mit Kohlenstoff verbundene Brom Bromwasserstoff und das mit Schwefel verbundene unterbromige Säure beziehungsweise die Kalisalze der beiden Säuren bildete. Wenn auch eine derartige Verbindungsweise des Broms ohne Analogie ist, so wäre sie doch theoretisch nicht unmöglich. *E.*

## Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren.

Von *Hermann Kolbe.*

Während der letzten Jahre habe ich zahlreiche Versuche zur Auffindung einer Methode angestellt, die einbasischen Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren mehrbasischen Di- und Tri-Carbonsäuren zu verwandeln. Es ist mir endlich gelungen, auf sehr einfache Weise zunächst die Essigsäure in Malonsäure überzuführen.

Monochloressigäther wird durch Kochen mit mässig concentrirter, wässriger Lösung von Cyankalium leicht zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Cyanessigsäure. Bei nachherigem Kochen und Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge erfolgt reichliche Ammoniakentwicklung. Wird darauf die alkalische Masse mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die saure Flüssigkeit hernach mit viel Aether geschüttelt, und der klar abgehobene Aether verdunstet, so hinterbleibt schwach gelb gefärbte Malonsäure, welche aus wässriger Lösung nach Behandlung mit etwas Thierkohle in ausgezeichnet schönen, grossen, wasserhellen, geschoben vierseitigen Tafeln krystallisirt.

Diese Säure stimmt in allen Punkten mit der von Dessaignes aus der Aepfelsäure dargestellten Malonsäure überein. Ihre Entstehung aus Cyanessigsäure wird durch folgende Gleichung leicht interpretirt:

$$\underbrace{KO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{cyanessigsaures Kali}} + KO.3HO = \underbrace{2KO.(C_2H_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{malonsaures Kali.}} + H_3N$$

Ich bin darüber aus, auf gleiche Weise die Propionsäure in Bernsteinsäure zu verwandeln, und aus den Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren auch die dreibasischen Tricarbonsäuren zu gewinnen.

Die intermediären cyanirten Säuren, von denen ich die schön krystallisirende Cyanessigsäure bereits rein dargestellt habe, werde ich zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung machen.

Marburg, den 12. Februar 1864.

*Dr. Max Berend.* **Ueber das Formamid.**

Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 335.

Verf. hat zur Darstellung des Formamids 2 Theile trock ameisensaures Ammoniak mit 1 Theil Harnstoff im Oelbade so lar auf etwa 140° erhitzt, bis die nach dem Schmelzen der Masse e getretene Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak aufgehört ha Es blieb ein gelbliches Oel zurück, das bei etwa 190° siedet, s jedoch nicht unzersetzt destilliren lässt. Um es rein zu erhalt muss man es im Vacuum destilliren, wo es bei 150° noch unz setzt übergeht. Die Resultate der Analyse stimmen mit der Z sammensetzung des Formamids.

*Eigenschaften.* Mit reinem Aether ist es nicht mischb wohl aber mit alkoholhaltigem, sowie auch mit Wasser und i Alkohol in allen Verhältnissen Es siedet bei 190°, zersetzt s aber in $CO$ und $NH_3$, jedoch scheint gleichzeitig auch $CHN$ u $H_2O$ gebildet zu werden.

Mit Natrium zersetzt es sich unter Explosion und Feuerersch nung; beim Erhitzen mit Zinknatrium oder Natriumamalgam e wickelt sich stark der Geruch nach Methylamin und im Rü stande sind Cyanverbindungen.

In der Kälte mit Zinknatrium behandelt entwickelt sich i Ammoniak und im Rückstand sind keine Cyanverbindungen, c centrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak. I Alkohol und Salzsaure liefert es Ameisensäureäther und Salmial

Die mitgetheilten Arbeiten sind in Dr. A. Baeyers Labora rium zu Berlin ausgeführt

---

*E. J. Maumené.* **Notiz über die Reinigung der Oxalsäure**

Compt. rend. LVIII, 173.

Zur Darstellung einer reinen Oxalsäure wird gewöhnlich i das wiederholte Umkrystallisiren empfohlen, indem man dabei ( Mutterlauge durch destillirtes Wasser ersetzen soll. Die letzt Krystalle seien die reinsten.

Es ist aber das Gegentheil der Fall: enthält die Säure etwas Alkali, so werden die successiven Krystallisationen mehr und mehr daran reicher.

Es begreift sich diess schon aus der geringeren Löslichkeit der sauren Oxalate. Verf. hat zum Beweise folgenden Versuch angestellt:

1 Ein Kilogramm gewöhnliche Oxalsäure wurde in 3 Liter heissen destillirten Wassers gelöst. Die filtrirte Lösung gab beim Erkalten eine reichliche Menge schon sehr weisser Krystalle. Diese sollten zur Darstellung von Mohr'scher Normaloxalsäurelösung verwendet werden und es wurden 63 grm. davon in 1 Liter Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung hatten sich am folgenden Tage durch eine Temperaturerniedrigung auf — 3,°2 Krystalle abgesetzt. 4,15 grm. derselben, auf Papier abgetropft, hinterliessen beim Glühen 0,64 $KOCO_2$. Dieser Rückstand entsprach 3,74 grm. trockner Krystalle und bildete ungefähr $^1/_{16}$ von derjenigen Menge, die bei reinem vierfach oxalsaurem Salze zurückgeblieben wäre. 1 KO kommt auf das 36fache seines Gewichts $C_2O_3$.

Man nahm nun die obersten Krystalle der Masse und fand, dass 4,95 grm. derselben noch 0,047 $KOCO_2$ lieferten d. h. $^1/_{000}$ des Totalgewichts oder 1 KO auf 88 $C_2O_3$.

Es geht daraus deutlich hervor, dass die zuerst abgeschiedenen Krystalle am reichsten an Alkali sind.

In jedem Falle wurde die Krystallmasse in reinem Wasser so aufgelöst, dass sich beim Erkalten neue Krystalle absetzten. 3,99 grm. dieser gut getrockneten Krystalle hinterliessen beim Glühen 0,40 $KOCO_2$. Diess ist etwas mehr als $^1/_{00}$ des Totalgewichts und doch waren es die obersten Krystalle.

Ebenso führte eine neue Krystallisation aus reinem Wasser nicht zu einer Reinigung der Säure.

Es wurde nun die erste, stark gelb gefärbte Mutterlauge untersucht. Durch freiwillige Verdunstung gab sie schöne Krystalle. 5,81 grm. derselben hinterliessen 0,010 schwefelsauren Kalk, gemengt mit Eisen, das nicht die geringste Reaction auf rothes Lackmuspapier ausübte.

Durch eine Krystallisation aus reinem Wasser ist die Reinigung fast vollständig. 2,156 grm. gut getrockneter Krystalle hinterliessen 0, 002 eines nicht alkalischen Rückstands.

Man verfährt also zur Gewinnung einer reinen Säure in der Weise, dass man die gewöhnliche Säure in einer hinreichenden Menge Wassers auflöst, so dass sich, je nach dem Grade der Unreinheit, 10—20 Proc. davon in Krystallen ausscheidet. Diese ersten Krystalle setzt man bei Seite. Die Mutterlauge wird ver-

dampft und die erhaltenen Krystalle werden noch zwei- oder dreimal nacheinander umkrystallisirt. Man erhält dadurch die Oxalsäure sehr rein von alkalischen Oxalaten.

*Bemerkung.* Ich habe diese Mittheilung aufgenommen, weil sie eine ungefähre Angabe der Verunreinigungen der im Handel vorkommenden Oxalsäure giebt. Die Methode der Reinigung beruht auf einer Grundlage, die von Mohr in seiner Titrirmethode I Auflage schon und II Aufl. S. 62 erwähnt ist. Die von Mohr darauf gegründete Methode ist im Princip übereinstimmend mit der Methode des Verf., aber in der Ausführung einfacher. Während Verf. die käufliche Oxalsäure ganz auflöst, 10 bis 20 Proc. davon herauskrystallisiren lässt und bei Seite stellt, lässt Mohr einen grossen Theil der Säure von vornherein ungelöst. Verf. sagt am Ende seiner Mittheilung, dass man nach seiner Methode die Oxalsäure sehr rein von alkalischen Oxalaten erhalte; sehr rein ist aber nicht vollkommen rein. Ich kann aus meiner Erfahrung sagen, dass man durch keine Krystallisationsmethode vollkommen reine Säure darstellen kann. Diess gelingt nur durch Sublimation oder durch Zersetzen eines Oxalsäureäthers mit Wasser. *E.*

---

*Frankland* u. *Duppa.* **Ueber die organischen Quecksilberverbindungen.**

Chem. News. VIII. 262.

Die Verff. geben zunächst die zwei Typen, welchen die unorganischen Quecksilberverbindungen zuzutheilen sind. In dem Quecksilberjodür $Hg'J$ sei das Quecksilber einatomig, in dem Quecksilberchlorid zweiatomig $Hg''Cl_2$. Alle organischen Quecksilberverbindungen, die bis jetzt bekannt geworden sind, gehören dem zweiten Typus an. Den Verff. ist es gelungen, organische Quecksilberverbindungen darzustellen, in welchen das Quecksilber einatomig wirkt. Sie haben beobachtet, dass Natriumamalgam unter Zusatz einer geringen Menge Essigäther auf die Jodüre der gewöhnlichen Alkohole mit solcher Lebhaftigkeit wirkt, dass die Reac-

tion durch Abkühlen verlangsamt werden muss. Aethyljodür bildet unter solchen Verhältnissen die Verbindung $Hg'C_2H_5$.

*Verfahren.* 200 grm. Alkyljodür wurden mit 20 grm. Essigäther gemischt und in einem 12 bis 16 Unzen fassenden Kolben mit der hinreichenden Menge von Natriumamalgam, das auf 500 Gew. Th. Quecksilber 1 Gew. Th. Natrium enthielt, versetzt. Der Kolben war mit einem aufsteigenden Kühlapparat versehen, durch welchen beständig ein Strom kalten Wassers hindurchfloss und an dessen Ende sich eine Quecksilbersäule befand, um den Verlust von Material zu verhüten. Wenn die Erhitzung in Folge der lebhaften Reaction zu stark wurde, so tauchte man den Kolben in kaltes Wasser ein. Die erhaltene Ausbeute entsprach gewöhnlich der Berechnung, nur bei der Reaction des Methyljodürs konnte ein Verlust nicht vollständig vermieden werden.

Sobald die Reaction beendigt war, wurde Wasser zugesetzt und die ätherische Schicht mit einer Pipette abgehoben. Der Essigäther konnte durch Destillation wieder gewonnen werden, aber er wurde in den meisten Fällen abgedunstet. Die Behandlung mit alkoholischer Kalilösung lieferte das Quecksilberalkyl in reinem Zustand.

*Quecksilbermonomethyl* bildet eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem spec. Gew. = 3,069, so schwer dass Flintglas darauf schwimmt.

*Quecksilbermonoäthyl* hat ein geringeres spec. Gew., aber noch so hoch, dass Crownglas darin schwimmt.

*Quecksilbermonoamyl* hat ein spec. Gew. von 1,663. Die Reinigung desselben konnte nicht durch Destillation bewirkt werden, da es durch Erhitzen zersetzt wird. Nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilösung wurde ein Strom Dampf hindurch geleitet, wodurch aller Essigäther entfernt und das Product rein gewonnen wurde. Es hatte nur einen schwachen Amylgeruch und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den berechneten sehr nahe übereinstimmten. Es verbindet sich mit Chlor unter Erhitzen, mit Brom explodirt es, mit Jod zusammengebracht zischt es wie in Wasser getauchtes glühendes Eisen.

Die Jodverbindungen der Methyl- und Aethylverbindung konn-

ten in ähnlicher Weise dargestellt und prachtvoll krystallisirt erhalten werden.

Die Verff. haben auch das Hexyljodür von Erlenmeyer und Wanklyn mit Essigäther und Natriumamalgam behandelt, aber es bildete sich keine Spur einer Quecksilberverbindung. Es entstand ein Kohlenwasserstoff, der noch nicht näher untersucht ist.

In gleicher Weise ist es den Verff. bis jetzt nicht gelungen, die Quecksilberwasserstoffverbindung zu erhalten.

Zur Darstellung der Quecksilberalkylverbindungen in grösserem Maassstab halten es die Verff. für möglich eiserne Gefässe anzuwenden, welche mit einer geeigneten Vorrichtung versehen sind, um continuirlich zu arbeiten.

Die Verff. sind damit beschäftigt die Zinkverbindungen von demselben Typus $Zn'C_2H_5$ darzustellen.

Die Analyse der Quecksilberverbindungen wurde in folgender Weise ausgeführt. Die betreffende Substanz wurde mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer zuerst in einem Luftstrom, nachher im Sauerstoffstrom verbrannt. Das Quecksilber wurde in einem U-förmigen Rohr aufgefangen, in welchem sich auch etwas Wasser verdichtete, der Rest des Wassers wurde in einem Schwefelsäurerohr zurückgehalten, bevor die Kohlensäure in den Kaliapparat gelangte. Nach der Verbrennung wurde der Kaliapparat abgenommen, das hintere Ende des U-rohrs mit dem Löthrohr zugeschmolzen und dann das noch damit zusammenhängende Schwefelsäurerohr mit einer Luftpumpe verbunden und nun eine Stunde lang evacuirt. Dadurch wurde das Wasser in das Schwefelsäurerohr geführt und dort absorbirt. Die Verff. halten dieses Verfahren auch für anwendbar bei der quantitativen Analyse verschiedener Quecksilbersalze.

---

## *Dieselben.* Ueber die Darstellung von Zinkmethyl, -Aethyl und -Amyl.

Chem. News. VIII. 286.

Die Verff. haben durch 36 bis 48stündige Einwirkung von viel Zink auf die in der vorigen Abhandlung beschriebene Quecksil-

ıethylverbindung bei 100 bis 130° Zinkmethyl und Zinkamal- erhalten. Diese Zersetzung war so vollständig, dass bei der illation nahezu die berechnete Menge Zinkmethyl gewonnen wurde. elbe besitzt ein spec. Gew. von 1,386 und siedet bei 46°.

*Zinkäthyl* wurde in gleicher Weise bereitet, aber die Reac verlief mit grösserer Leichtigkeit, so dass die Temperatur von im Wasserbad vollkommen ausreichte. Es siedet bei 120° zeigt ein spec. Gew. von 1,1.

Die Verff. konnten in gleicher Weise die Amylquecksilber- ndung durch 36stündiges Erhitzen mit Zink bei 130° zerset- und Zinkamyl darstellen, das wenn es durch Destillation ge- gt ist, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von entschiedenem geruch bildet; sein spec. Gewicht wurde bei 0° = 1,022 ge- en, es siedet bei 220° und zeigte eine Dampfdichte von 6,95, ,7 d. R.) während die Berechnung für die Formel $Zn\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$ (206,5 d. R.) verlangt.

In der Hitze zersetzt es sich unter Bildung von Amylhydrür Amylen. An der Luft raucht es und entzündet sich in Sauer- und in Chlor. Beim Behandeln mit Jod bildet sich zuerst krystallisirte Verbindung und Amyljodür

$$Zn\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right.$$

hierauf Jodzink und ein weiteres Molekül Amyljodür.

Bei der längeren Einwirkung der Luft bildet es Zinkamylalko- , aber vorher bildet sich eine intermediäre Verbindung, wel- die Ursache des Rauchens an der Luft ist.

$$Zn''\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$$

Die Verff. hatten erwartet, dass sie auf dieselbe Weise, wie ie Zinkverbindungen erhalten haben, auch die Bildung anderer llalkyle bewirken könnten. *Cadmium* wirkt nur sehr laug- auf Quecksilbermonoäthyl. *Eisen* durch Reduction des Oxyds lst Wasserstoff erhalten bildet kein Eisenäthyl, sondern es ehen andere Zersetzungsproducte. *Kupfer* verhält sich ähn- *Wismuth* zersetzt die Quecksilberäthylverbindung mit ziem- r Leichtigkeit und bildet eine Verbindung, welche die Verff.

noch in Untersuchung haben. *Silber* amalgamirte sich bei 150°, bildete aber keine Verbindung, *Gold* verhielt sich ebenso und es entstanden gasförmige Producte. *Blei* wirkt nicht, *Natrium* bildet Amalgam, aber kein Natriumäthyl.

---

## F. Monoyer. Wirkung der Salpetersäure auf den Campher und die Identität der neuen Säure von Blumenau mit dem Camphersäureanhydrid.

Bull. soc. chim. V, 578.

Verf. erinnert zunächst daran, dass Blumenau [1]) im Jahre 1848 bei Gelegenheit der Darstellung von Camphersäure eine neue Säure glaubte erhalten zu haben, welche sich in ihren Eigenschaften von jener unterschied. Diese schied sich in krystallinischen Körnern aus, als Blumenau den zum Zwecke der Verjagung noch vorhandener Salpetersäure stark erhitzten Rückstand der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, der eine terpentinähnliche nicht krystallinische Masse darstellte, mit Wasser behandelte.

Verf. arbeitete unter denselben Umständen wie Blumenau und erhielt dieselben Krystallkörner. Er behandelte dieselben mit heisser kohlensaurer Natronlösung, bis kein Aufbrausen mehr stattfand und die Flüssigkeit alkalisch reagirte. Die Krystallkörner blieben unangegriffen. Sie wurden auf einem Filter mit kochendem Wasser gewaschen. Beim Behandeln mit siedendem Alkohol wurden sie sehr leicht gelöst und es setzten sich beim Erkalten durchsichtige, perlmutterglänzende, sehr lange prismatische Nadeln ab. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol diente zur Reinigung des Products, das folgende

*Eigenschaften* zeigte: In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem, daraus beim Erkalten fast vollständig sich wieder abscheidend in kleinen *rognures de corne*. In Alkohol ziemlich löslich, zumal in heissem, daraus beim Erkalten in Nadeln anschiessend. In Aether mit grosser Leichtigkeit löslich. Geruchlos, geschmacklos und, in welchem Vehikel es auch gelöst

---

1) Ann. Chem. Pharm. LXVII, 119.

g, wenigstens im ersten Augenblick ohne Wirkung auf Lacker.

milzt gegen 225° und fängt schon unter dieser Temperatur zu verflüchtigen, siedet aber erst über 300°.

lauerndes Sieden von 2 bis 3 Stunden mit vielem Wasser es in eine in Wasser weit löslichere Substanz um, die sauer t und reagirt und salpetersaures Silber- und Eisenchlorid fällt, wenn sie vorher mit einer Base gesättigt ist.

so erhaltene Silbersalz ist voluminös, weiss, schwärzt sich t, löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in em, fast gar nicht in Alkohol. Das Eisenoxydsalz hat viel keit mit dem benzoesauren Eisenoxyd.

nn die ursprüngliche Substanz bei Gegenwart von Kali oder gekocht wird, so geht die Umwandlung in die saure Subsit rascher vor sich.

se Eigenschaften sind der Art, wie man sie dem Campherydrid zuschreibt.

rf. sagt in einer Anmerkung: „Wenn die von mir gefundeenschaften nicht ganz mit den von Blumenau angegebereinstimmen, so liegt diess darin, dass dieser mit einem unaft unreinen Product gearbeitet hat, welches noch Salpeter d Camphersäurehydrat einschloss, man wird sich davon leicht sen seiner Abhandlung überzeugen. Ich bemerke weiter, rhardt einen etwas niedrigeren Schmelz- und Siedepunct Camphersäureanhydrid angiebt, als ich gefunden habe, aber inen Beobachtungen eine absolute Genauigkeit zuzuschreilaube ich doch, dass sie der Wahrheit sehr nahe kommn ich habe sie durch Vergleichung mit direct erhaltenem rsäureanhydrid geprüft.")

Elementaranalyse scheint diess zu bestätigen:

| | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. |
|---|---|---|---|
| Als Mittel von | gefunden | 65,0 | 7,81 |
| 4 Analysen | berechnet | 65,93 | 7,69 |

für die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ des Camphersäureanhydrids.

rf. glaubt, es sei hiernach erlaubt, die von Blumenau als ure beschriebene Substanz als identisch mit dem Campher-

säureanhydrid zu betrachten. Man könne sich leicht über die Bildungsweise desselben Rechenschaft geben, wenn man bedenke, dass das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher zum Zweck der Verjagung der Salpetersäure so hoch erhitzt worden ist, dass das Camphersäurehydrat entwässert werden musste und man weiss, dass das letztere selbst durch concentrirte Salpetersäure nicht angegriffen wird.

Blumenau giebt an, dass sich nebenbei eine klebrige Säure gebildet habe, welche als unkrystallisirbar in den Mutterlaugen geblieben. Diese scheint dem Verf. ebenfalls keine besondere Säure zu sein, selbst nicht eine harzartige Modification der gewöhnlichen Camphersäure, wie Gerhardt[1]) meint. Verf. hat dieselbe immer nur erhalten, wenn die Salpetersäure nicht vollständig ausgetrieben war, während, wenn er das Verdampfen so weit getrieben, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr sichtbar waren, er immer eine beim Erkalten fest werdende harte und compacte Masse, ein Gemenge von Camphersäurehydrat mit Anhydrid bekam, und dabei keine Spur einer klebrigen Materie. Verf. ist desshalb geneigt, die Bildung der letzteren einem Rückhalt an Salpetersäure zuzuschreiben, welche in dem concentrirten Zustand, in dem sie sich befindet, das Festwerden der Camphersäure (uud des Anhydrids?) verhindert. Es sei eine bekannte Thatsache, dass concentrirte Salpetersäure die gewöhnliche Camphersäure löse.

Verf. glaubt hiernach schliessen zu können, dass die Einwirkung von Salpetersäure auf den Campher nur ein einziges Product zur Folge habe, die Camphersäure, welche je nachdem man sie mehr oder weniger stark erhitzt, in Anhydrid übergehe oder als Hydrat bleibe.

Er ist der Ansicht, dass man nach diesen Erfahrungen die *Darstellung der Camphersäure* abkürzen und in folgender Weise ausführen könne: Man koche wie gewöhnlich den Campher mit dem 10fachen seines Gewichts concentrirter (wie stark?) Salpetersäure in einer tubulirten Retorte mit Vorlage. Es ist gut, einige Platinschnitzeln einzulegen, um das Stossen zu vermeiden und über freiem

1) Traité III, 701, Anmerkung 1.

ıer lebhaft erhitzen zu können. Nachdem man das Ueberdestil- ı öfter zurückgegossen und von Zeit zu Zeit neue Salpetersäure ıugefügt hat, bis man auf der Oberfläche der Flüssigkeit keine e Schicht (nach Verf. eine Lösung von Campher in Salpeter- ·e) mehr bemerkt, giesse man das Ganze in eine Porzellan- ıale, lasse abkühlen und die Camphersäure krystallisiren. Man ıntire hierauf die Salpetersäure und erhitze die Camphersäure r freiem Feuer bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen, lern weisse Dämpfe auftreten, welche einen aromatischen Ge- ı besitzen, der weder an Salpetrigsäure noch an Campher er- ırt. Diese weissen Dämpfe kündigen die anfangende Verflüch- ng der Camphersäure und zugleich die vollständige Entfernung Salpetersäure und des unzersetzten Camphers an und man hat n nicht mehr nöthig, sich des letztern durch Behandeln mit koh- ıaurem Kali zu entledigen. Der dann vorhandene Rückstand ehe nur aus Camphersäurehydrat und einer geringen Menge ıydrid, da sich das letztere in dem Maasse, als es sich bilde, h verflüchtige. Will man nun das ganze Product in Hydrat rführen, so kocht man es mit Wasser, will man es als Anhydrid innen, so unterwirft man es der Destillation. Will man beide von ınder trennen, so benutzt man die verschiedene Löslichkeit in Al- ol, indem man den Rückstand mit kochendem Alkohol in solcher ıge behandelt, dass das Ganze gelöst wird, lässt dann erkalten und ıt, wenn nöthig, etwas Wasser hinzu. Wenn das Verhältniss Lösungsmittels richtig getroffen sei, so krystallisire die ganze nge des vorhandenen Anhydrids heraus, während das Hydrat in ıng bleibe und durch Verjagung des Alkohols gewonnen wer- ı könne.

---

## . *Grimaux.* Trockene Destillation der Sulfo- und Disulfonaphtalinsäure.

Bullet. soc. chim. VI, 17.

Wenn man bei der Wärme des Wasserbades Naphtalin in ge- hnlicher Schwefelsäure auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit, lche beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden zu einer ılettrothen Masse erstarrt. Diese ist ein Gemisch von

$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7(SO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$ Sulfonaphtalinsäure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(SO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Disulfonaphtalinsäure

und einem Ueberschuss von Schwefelsäure. Unterwirft man dieses der trockenen Destillation, so entweicht zuerst von Naphtalin begleitetes Wasser, dann bläht sich die Masse auf und giebt bedeutende Mengen Schwefligsäure aus, indem sich zugleich an den Wänden des Gefässes lange Krystallnadeln absetzen. Die Reaction erfordert eine so intensive Hitze, dass das Glas des Destillirgefässes erweicht; als Rückstand bleibt eine leichte voluminöse Kohle, die noch unzersetzte Substanz einschliesst.

Die durch Sublimation in einer mit Filtrirpapier bedeckten Kapsel gereinigten Krystalle bilden lange, leichte, glänzende Nadeln, welche die wesentlichen Eigenschaften des Phtalsäureanhydrids, $C_8H_4O_3$, an sich tragen.

Die *Analyse* derselben gab folgende Resultate:

| | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. |
|---|---|---|---|
| gefunden | I. | 65,24 | 3,00 |
| | II. | 64,38 | 3,00 |
| berechnet | | 64,86 | 2,76 |

für die Formel $C_8H_4O_3$.

Die Analyse I, welche einen Ueberschuss an Kohlenstoff ergiebt, wurde mit einer Portion, die weniger weiss und daher weniger rein war, ausgeführt.

Das bei der Destilation übergegangene, Schwefelsäure enthaltende Wasser lieferte beim Abdampfen blättrige Krystalle, die sich nach dem Trocknen auf einem porösen Stein beim Sublimiren in Phtalsäureanhydridkrystalle verwandeln: Sie bestanden aus Phtalsäurehydrat.

Die bei dieser Reaction erhaltene Menge von Phtalsäure ist sehr gering; es sublimirt einestheils Naphtalin, anderntheils ist die Menge der kohligen Masse sehr beträchtlich.

Die Schwefelsäure wirkt als Oxydans. Das Naphtalin spaltet sich in Phtalsäure und Oxalsäure, welche letztere sich in Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt, während sich gleichzeitig Wasser und Schwefligsäure entwickeln:

$$C_{10}H_8 + 9\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_8H_4O_3 + CO + CO_2 + 8SO_2 + 10H_2O.$$

P. P.

Das

# Journal für praktische Chemie

herausgegeben von

**Otto Linné Erdmann** und **Gustav Werther**

mit dem 90. Bande (1863) das dritte Jahrzehnt seines Bestehens ɪdet und tritt nunmehr in das vierte über. Wie bei früheren ähn-ɪn Abschnitten ist auch dieses Mal die Herstellung eines

## Sach- und Namenregisters

über die letzten 30 Bände (Band LXI—XC)

ıld in Angriff genommen worden, welches nächstens im Buchhandel beinen wird.

Da dieses Register nur auf Verlangen geliefert wird und für die nnenten der Zeitschrift keine Verbindlichkeit zu dessen Abnahme eht, so sind dieselben ersucht, etwaige Bestellungen auf angefüg. Zettel baldthunlichst derjenigen Buchhandlung oder Postanstalt iberweisen, durch welche sie die Zeitschrift selbst beziehen.

Es ist kaum nöthig darauf hinzudeuten, von welchem Vortheil die chaffung solcher geordneter Inhaltsübersichten eines ganzen Decen-ıs nicht nur für die Besitzer längerer Reihen der betreffenden Bände, lern auch zur vorläufigen Orientierung für alle diejenigen sind, welche ıfs ihrer Studien aus öffentlichen Bibliotheken die Zeitschrift zu ent-en pflegen oder einzelne specielle Abtheilungen davon zu erwerben ɪnnen sind.

**Leipzig,** Ende December 1863.

**Johann Ambrosius Barth**
Verlagsbuchhandlung.

Unterzeichneter bestellt hierdurch bei

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

**Sach- und Namenregister** zu den Bänden 61—90 von Erdmann-Werther's Journal für praktische Chemie (Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.) und bittet um Zusendung alsbald nach Erscheinen.

Ort und Datum: Name und Stand:

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

## Untersuchungen über das chemische Verhalten der sog. mehrbasischen Radicale, insbesondere ihre Verbindungsfähigkeit mit Hydroxyl (ΘH),

von *A. Semenoff* aus Moskau.

Eine in der organischen Chemie allgemein verbreitete Ansicht besagt, dass durch Austreten eines Atoms Wasserstoff aus einem Radical seine Basicität um die Einheit erhöht wird, dass also z. B. Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $€_nH_{2n+1}$ — einbasisch, von — $€_nH_{2n}$ — zweibasisch, von — $€_nH_{2n-1}$ — dreibasisch, von — $€_nH_{2n-2}$ — vierbasisch u. s. w. sind. Das heisst in dem Maasse, in dem die Zahl der im Radicale enthaltenen Wasserstoffatome abnimmt, nimmt die Zahl der Aequivalente anderer Elemente zu, welche mit dem Radicale vollständig gesättigte Verbindungen zu bilden im Stande sind, gleichgültig, ob diese Aequivalente von Elementen (Cl, J, Br, Θ, S u. s. w.), oder von Resten (HΘ, $€_2H_3Θ$,Θ, $NH_2$ u. s. w.) geliefert werden.

Die bisher angestellten Untersuchungen über das Verhalten der Verbindungen der 1-atomigen Alkoholradicale von der allgemeinen Formel $€_nH_{2n+1}$ mit Cl, Br, J, $NΘ_2$, $€_2H_3Θ$,Θ u. s. w., so wie der Verbindungen 2-atomiger Radicale von der allgemeinen Formel $€_nH_{2n}$ mit HCl, HBr, HJ, haben zahlreiche Belege für die Allgemeinheit des obigen Satzes geliefert. Denn es ist ja bekannt, dass man in diesen Chlorüren, Bromüren, Jodüren und einfachen und zusammengesetzten Aethern, die mit den Radicalen verbundenen Elemente und Reste ebensowohl durch einander substituiren kann, als man an ihre Stelle die Elemente von HΘ einzuführen vermag, und so zu den entsprechenden Alkoholen gelangt. Namentlich waren es unter anderen die schönen Arbeiten von Berthelot, Erlenmeyer, Wurtz, Erlenmeyer und Wanklyn, die in neuerer Zeit die Gültigkeit dieses Princips auch für isomere

Verbindungen darthaten, indem sie zeigten, dass durch Einwirk von Silberoxyd und Wasser auf die Jodüre der 1-atomigen koholradicale in allen Fällen Alkohole gebildet werden. Die R tionen verlaufen dabei der Hauptsache nach in gleicher Richt und unter sich isomere Jodüre liefern dabei isomere Alkoh Diess beweist die Darstellung eines Propylalkohols aus dem Propylglycerin derivirenden Jodüre $C_3H_7J$ [1]), welcher mit Chancel'schen [2]) isomer ist, ferner die Auffindung zweier ne Alkohole von der Zusammensetzung $\frac{C_6H_{13}}{H}O$ (Hexylalkohol), denen der eine [3]) aus dem Hexyljodür (aus Mannit und HJ), andere von Pelouze und Cahours [4]) aus dem Hexylhydrür ( dem amerik. Steinöl) erhalten wurde, welche beide sowohl von ander, als auch, wie es scheint, von dem durch Faget [5]) aus d Weinfuselöl dargestellten verschieden sind, und endlich noch Ueberführung des Amyljodürs $C_5H_{11}J$ (aus $C_5H_{10}$ und HJ) in nen Amylalkohol (Amylenhydrat), der in seinen Eigenschaften dem Amylalkohol der Gährung abweicht. [6])

Es ist weiterhin auch bekannt, dass das Verhalten der V bindungen der 2-atomigen Radicale $C_nH_{2n}$ mit der im Einga angeführten Regelmässigkeit im Einklange steht, indem auch ihnen die allerverschiedensten Substitutionen vorgenommen wer können. Es ist auch geglückt, mit ihnen die Elemente von z $H_2O$ zu verbinden und Wurtz ist in dieser Weise bekanntlich den 2-atomigen Alkoholen oder Glycolen gelangt (Es ersche mir, beiläufig gesagt, höchst wahrscheinlich, dass wenn diese Al hole zufälliger Weise bei der Gährung auftreten würden, oder in der Natur fertig gebildet vorfänden, die aus $C_nH_{2n}J_2$, $C_nH_{2n}$ oder $C_nH_{2n}(C_2H_3O,O)_2$ künstlich dargestellten Glycole nur iso mit ihnen sein würden.)

1) Diese Zeitschrift. VI, 388.
2) Compt. rend. XXXVII, 410.
3) Diese Zeitschr. VI, 285.
4) ibid. V, 216.
5) Compt. rend. XXXVII, 730.
6) Diese Zeitschrift. V, 563.

Weitergehend in der Reihenfolge der Basicitäten gelangen wir den Verbindungen der 3-atomigen Radicale und consequenter eise müsste sich auch für diese die gleiche Gesetzmässigkeit ergeben, sofern diese wirklich allgemeiner Natur ist. Die Verbinngen der 3-atomigen Radicale von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}$ t den Elementen Cl, Br, J entstehen bekanntlich alle nach einer d derselben Reaction aus den Verbindungen $C_nH_{2n}Br_2$, $C_nH_{2n}Cl_2$, $H_{2n}J_2$, nämlich durch Austritt von HCl, HBr, HJ und directe ldition von $Cl_2$,$Br_2$. Es müssten dann also auch die in diesen erbindungen mit den Radicalen verbundenen Elemente in der rschiedensten Weise substituirt werden können und endlich auch ie Einführung der Elemente von HO Atom für Atom gelingen, it einem Wort, es müsste die Bildung 3-atomiger Alkohole ausführt werden können. In der That haben die ausgedehnten Unrsuchungen von Berthelot, von Berthelot und Luca, von Vurtz und von Reboul über das Propylglycerin und seine Derivate dieses vollständig ausser Zweifel gesetzt.

Wenn aus den schönen Untersuchungen der genannten Cheiker auch zahlreiche Belege für die Richtigkeit der genannten nsicht über die Basicität der Radicale gezogen werden können, erscheinen sie mir auch wohl geeignet, erhebliche Zweifel an lenselben zu erwecken. Während sie nämlich einerseits eine Reihe on Derivaten aus dem natürlichen Propylglycerin darstellten und die öglichkeit der Rückbildung des Glycerins aus denselben kennen lehrn, zeigten sie andererseits, dass eine solche Ueberführung isomerer, ber nicht aus dem Glycerin, sondern aus dem Kohlenwasserstoff $C_3H_6$ stammenden Verbindungen nicht erzielt werden kann. Entprechen aber die erwähnten Betrachtungen über die Basicität der adicale einer durchaus allgemeinen Erscheinung, der vielleicht gar in Naturgesetz zu Grunde liegt, so müssten sie sich in allen Fällen bestätigt finden und in allen chemischen Metamorphosen nachgewiesen werden können. Es müsste demnach bei allen Reactionen, bei denen die Radicale unangegriffen bleiben, indem keine störenden und zersetzenden Einflüsse die Reaction in anderen Richtungen zu verlaufen nöthigen, die Basicität des Radicals constant unverändert bleiben: und es müsste möglich sein, mit den mit ihnen

verbundenen Elementen und Resten die allerverschiedensten (
mischen Substitutionen vorzunehmen, ohne dass der Hauptcharal
der Verbindungen in Beziehung auf ihre Stellung im Systeme
Basicitäten dadurch beeinflusst würde.

Unter Voraussetzung der allgemeinen Gültigkeit dieser R
sollte man nothwendigerweise erwarten, dass aus einem nicht aus (
Glycerin stammenden Monobrompropylenbromür z. B. ein dem G
cerin isomerer 3-atomiger Alkohol erhalten werden müsste, und d
allgemein aus den Körpern von der Formel $C_nH_{2n-1}Cl_3$, $C_nH_{2n-1}$J
$C_nH_{2n-1}J_3$ Verbindungen von der Form $C_nH_{2n-1}(H\Theta)_3$ erzeugt w
den könnten, wie aus den Körpern

$C_nH_{2n+1}Br$ solche von der Form $C_nH_{2n+1}(H\Theta)$ und aus
$C_nH_{2n}Br_2$ „ „ „ „ $C_nH_{2n}(H\Theta)_2$ darstellbar si

Bis aber dieses bewiesen ist, können, wie mir scheint, die R
gelmässigkeiten, die man in vielen Fällen bezüglich des Bas
tätsgrades der Radicale beobachtet hat, nicht zu dem Range ei
Gesetzes erhoben werden, dem alle organischen Verbindung
unterworfen sind.

Dass auch die allenfalls zu erhaltenden 3-atomigen Alkoh
zahlreiche Isomerien zeigen würden, und keineswegs mit den n
türlichen Glycerinen (wenn es deren noch mehrere giebt) übere
stimmen müssten, ist ebensowohl den schon bekannten Thatsach
nach vorauszusehen, als es einleuchtend ist, dass die Darstellu
von Isomeren, wenn sie glückt, durchaus der Wahrheit und A
gemeinheit der Basicitätsregel keinen Eintrag thun würde.

Von den entwickelten Grundideen ausgehend, habe ich in d
Absicht, diese Isomeren der Glycerine darzustellen, schon seit lä
gerer Zeit eine Untersuchung über die mehratomigen Radicale b
gonnen, bei welcher ich es mir zur besonderen Aufgabe macht
die Bedingungen zu studiren, 1) unter welchen diese Radicale u
angegriffen bleiben und keine Metamorphosirung in Radicale an
derer Basicität erfahren, und 2) bei welchen sich die mit ihn
verbundenen extraradicalen Elemente und Reste leicht vielfältig
Substitutionen unterwerfen lassen. Meines Erachtens ist die vo
ständige Dunkelheit, in welche diese Seiten der vorliegenden Frag

bis jetzt gehüllt sind, der wichtigste, vielleicht einzige Grund, warum die oftbesprochene und vielerwünschte Synthese der 3- und mehratomigen (polyatomen) Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen bis jetzt noch ihrer Erledigung harrt. Auch glaube ich, dass es nicht genug sei, die Erfahrung zu constatiren, dass bei dieser oder jener Reaction der erwartete Alkohol nicht auftrat, sondern dass allein durch das sorgfältigste Studium der gebildeten Substanzen, welche dieselben auch sein mögen, es möglich ist, endlich einigen Aufschluss über diese verwickelten Fragen zu erhalten, vielleicht zu der Synthese der verschiedensten polyatomen Alkohole zu gelangen, in jedem Falle aber eine Kenntniss der Grenzen zu erhalten, innerhalb welcher sich die Basicitätsregel vollzieht, resp. der Grenze der Verbindungsfähigkeit von $\Theta H$ mit den mehr-atomigen Radicalen.

Meine Untersuchungen erstreckten sich bis jetzt nur auf die Radicale von $C_2$ und $C_6$, besonders auf das Radical $\overset{'''}{C_2}H_3$ und $C_6H_{12}$, und obgleich dieselben durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, gebe ich doch hier als vorläufige Notiz einstweilen einen kurzen Abriss der von mir angestellten Versuche, ohne aber die dabei gewonnenen Resultate schon jetzt erschöpfend mitzutheilen. Die Schwierigkeit des vollständigen Beherrschens der Bedingungen, der Reindarstellungen und Trennungen von Körpern, deren Verhalten noch unbekannt ist, und des vollständigen Verhütens störender Zersetzungen, sowie die Nothwendigkeit, häufig erst mühsam das Untersuchungsmaterial darzustellen, zwingt mich hierzu.

Meine ersten Versuche in der angegebenen Richtung bezweckten, in dem Sechsfach-Chlorkohlenstoffe das Chlor nach und nach durch andere Radicale und endlich durch $H\Theta$ zu ersetzen. Ich dachte mir nämlich, dass wie $\overset{'}{C_2}H_5$ das Radical des 1-atomigen Aethylalkohols, $\overset{''}{C_2}H_4$ das des 2-atomigen Aethylenglycols ist, $\overset{'''}{C_2}H_3$ das des 3-atomigen Aethylglycerins u. s. w. und endlich $\overset{VI}{C_2}$ das eines 6-atomigen Alkohols oder des Mannits der Aethylreihe sein müsste. Wenn es mir auch sehr unwahrscheinlich schien, dass ein so constituirter Körper in freiem Zustande existiren kann, so lag

doch der Gedanke nahe, dass es vielleicht möglich sei, unter se nen Zersetzungsproducten Alkohole höherer Atomigkeit aufzufinde

Die Einwirkung auf den $C_2Cl_6$ geschah einerseits mit Alkoh natrium, andererseits mit essigsaurem Silber. Beide Versuche fül ten nicht zu dem gewünschten Resultate. Bei der Reaction n $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ scheidet sich NaCl massenhaft unter gleichzeitiger B dung brauner humusartiger Substanzen aus; die Reaction n $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O$ wurde in der Weise vorgenommen, dass 6 Mol essi saures Silber mit 1 Mol. $C_2Cl_6$ zusammengebracht, mit Eisessig ( welchem der $C_2Cl_6$ leicht löslich ist) übergossen und Monate la in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt wurden, ohne da das Silbersalz die mindeste Veränderung zeigte. Ich hoffte, da vielleicht der entsprechende Jodkohlenstoff minder starke Resiste zeige, stiess aber bei der Darstellung desselben auf Schwierigkei ten. Ich erwartete nämlich durch Einwirkung von $2(PJ_3)$ auf $C_2C$ durch directen Austausch $2(PCl_3)$ und $C_2J_6$ oder $C_2J_4$ und $J_2$ erhalten, was aber nicht der Fall zu sein scheint. Ich behalte n vor, diesen Gegenstand noch einer weiteren Prüfung zu unterzieh und ihn zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung zu macht

Was die Darstellung von $C_2Cl_6$ und der ganzen Reihe v Substituten aus dem Aethylenchlorid anbelangt, so will ich hi nur beiläufig bemerken, dass ich es versucht habe, den Wasserst in $\overset{''}{C_2}H_4,Cl_2$ nicht unter der Einwirkung des directen Sonnenli tes, wie es gewöhnlich geschieht, sondern nach der von H. Mü ler[1]) für andere Kohlenwasserstoffe mit Erfolg angewandten M thode, nämlich durch Einleiten von Cl in $\overset{''}{C_2}H_4,Cl_2$, dem eine ringe Menge Jod zugesetzt ist, zu substituiren. Es entwickeln s dabei Ströme von HCl und die Einwirkung findet schon im D keln statt. Auch hierüber später Ausführlicheres.

Da die Versuche mit $C_2Cl_6$ nicht zu einem entschiedenen R sultate führten, habe ich einen anderen Weg eingeschlagen. stellte nämlich $\overset{''}{C_2}H_4,Br_2$ dar, verwandelte es in $C_2H_3Br$, addi

1) Diese Zeitschr. V, 99.

r₂ zu und erhielt so das Monobromäthylenbromür, welches ich na auf essigsaures und valeriansaures Kali und Natron, sowie ch auf essigsaures Silber einwirken liess. Ich erwartete, dass Reaction so verlaufe:

$$\overset{'''}{C_2}H_3,Br_3 + \frac{C_5H_9O}{Na}O - NaBr = \frac{C_2H_3Br_2}{C_5H_9O}O$$

$$\overset{'''}{C_2}H_3,Br_3 + 2\left(\frac{C_5H_9O}{Na}O\right) - 2NaBr = \frac{C_2H_3Br}{(C_5H_9O)_2}O_2$$

ss sich also Körper, die der Zusammensetzung von Acetodibrom-drin oder Diacetomonobromhydrin entsprechen, bilden würden, ren Ueberführung in den 3-atomigen Alkohol dann keine grossen hwierigkeiten mehr bieten könnte. Die Reaction scheint jedoch r nicht in der entsprechenden Weise zu verlaufen und sich sogar ter Anderem $\left.\frac{C_2H_3O}{Br}\right\}$ Acetylbromür nach folgender Gleichung

$$C_5H_9ONaO + C_2H_3Br_3 = C_5H_9OBr + C_2H_3OBr + NaBr$$

bilden.

Ich habe mich vergeblich bemüht, die Verbindung $\overset{'''}{C_2}H_3J_3$, s Homologe des Jodoforms, oder ein Isomeres des Homologen rzustellen, konnte also nicht prüfen, ob ihre Anwendung bei der nwirkung auf Silbersalze eher zum gewünschten Resultate führt.

Um zu prüfen, ob bei den höheren Kohlenwasserstoffen vielicht die Reactionen nicht eher in der vorausgesehenen Richtung rlaufen würden, wählte ich später das Hexylenbromür als Ausgspunkt meiner Untersuchungen und fing mit der Darstellung s Hexylenglycols an. Zu diesem Zwecke stellte ich aus dem ch der Methode von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mant und HJ erhaltenen Hexyljodüre durch Behandeln mit alkohocher Kalilösung zuerst Hexylen dar, versetzte dieses tropfenise mit Brom und erhielt so $C_6H_{12}Br_2$ oder Hexylenbromür. ieses wurde dann nach dem Reinigen nach der Methode von tkinson[1]) mit essigsaurem Kali und Alkohol in einer Retorte it aufsteigendem Kühlapparate mehrere Tage auf 100° C erhitzt.

1) Ann. Chem. Pharm. CIX, 232.

Nachdem sich KBr abgeschieden hatte und der Alkohol im Wasserbade abgedampft war, wurde der Rückstand noch ausser KBr aus unzersetztem essigsaurem Kali und einer schweren Flüssigkeit bestehend gefunden. Da letztere in Wasser unlöslich war, konnte sie dadurch von dem Salzrückstande getrennt werden. Nach dem Reinigen und Trocknen wurde diese Flüssigkeit einer Rohanalyse unterworfen und ergab dabei die Zusammensetzung des Hexylenbromürs. Der abdestillirte Alkohol roch stark nach Hexylen und trübte sich bei Zusatz von Wasser.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen kam ich auf den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, einen ganz anderen Weg und eine ganz andere Methode zur Dartellung der polyatomen Alkohol einzuschlagen. Es ist mir nämlich aufgefallen, dass, indem die Nitrokörper bekanntlich bei der Reduction $N\Theta_2$ in $NH_2$ austauschen, die Nitrite der 1-atomigen Alkoholradicale, oder die sogen. salpetrigsäuren Aether in $NH_3$ und den entsprechenden Alkohol zerfallen. Nach den Versuchen von E. Kopp [1]) und Hunt [2]) wenigstens bildet sich bei der Einwirkung von HS auf das Aethylnitrit Ammoniak und Alkohol nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5,N\Theta_2 + 3(H_2S) = {C_2H_5 \atop H}\Theta + NH_3 + H_2\Theta + S_3.$$

Wegen der Analogie, welche die Radicale der Alkohole und Glycole in Beziehung auf die Art und Weise des Austausches der mit ihnen verbundenen Reste und Radicale zeigen, schien es mir nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob die Nitrite der Glycolradicale bei der nämlichen Reaction Amide oder 2-atomige A

1) E. Kopp, Quesneville Revue scientifique XXVII, 273; Ann. Chem. Pharm. LXVI, 320.

2) Hunt, Sill. Am. J. [2] IV, 350.

ıhole liefern. In dem letzten Falle müsste, wenn das dem Ae- ylenglycol entsprechende Nitrit bekannt wäre, seine Reduction ırch $H_2S$ nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_2H_4(NO_2)_2 + 6H_2S = \frac{C_2''H_4}{H_2}O_2 + 2NH_3 + 2H_2O + S_6$$

Um diess einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, musste ber zuerst das dem Aethylenglycol entsprechende Glycolnitrit be- ınnt sein.[1]) Ich war also genöthigt, zuerst zu der Darstellung es Aethylennitrits zu schreiten. Ich habe diesen Körper darge- ellt und theile im Folgenden die Beschreibung meiner Versuche mit.

Wenn man scharf getrocknetes $\frac{NO_2}{Pb}O$ glüht und die rothen ämpfe von der entweichenden Untersalpetersäure in einen Ballon itet, welchen ein Strom von reinem und trocknem Aethylen durch- reicht, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare inwirkung der beiden Gase auf einander statt. Setzt man aber en Ballon in ein Wasserbad, und erwärmt gelinde, so fangen die ase schon bei 60—70° C an sich zu verbinden, und ein schwe- es öliges Liquidum fliesst den Wänden des Ballons entlang. Hier nd da zeigen sich Spuren von Krystallen.

Dieselbe ölige Flüssigkeit entsteht auch, wenn man durch eine leihe von U-förmigen Röhren, in welche flüssige Untersalpetersäure egossen ist, einen Strom von trockenem Aethylen leitet und um em Verflüchtigen der Säure vorzubeugen. die letzte Röhre mit iner Kältemischung umgiebt. Diese Methode der Darstellung ist ber wegen der Einwirkung der Dämpfe von Untersalpetersäure uf die Kautschukverbindungen des Apparates und der Unmög- ichkeit, die Bildung, wenn auch nur geringer Spuren Wassers, da- bei zu vermeiden, die der Reaction nachtheilig sind, eine sehr um-

1) Die Versuche, auf welche sich die in Kekulé's Lehrbuch der organi- schen Chemie I, 631 gemachte Angabe, dass sich Aethylen mit Untersalpeter- säure verbinde, gründet, habe ich in der Literatur nicht auffinden können.

ständliche. Um auf eine bequemere Weise grössere Quantitä von dieser Flüssigkeit darzustellen, habe ich diese Methode spä in der Weise abgeändert, dass ich einen Strom Aethylen in m lichst entwässerten Aether leitete, zu welchem ich aus einer Ku hahnbürette tropfenweise flüssige Untersalpetersäure zufliessen li Ich hatte mich nämlich vorher durch einen Versuch überzeugt, d bei vollständiger Abwesenheit von Wasser und bei niedrigen T peraturen die Untersalpetersäure sich einfach in Aether aufl ohne merklich auf ihn zu wirken.

Diese Darstellungsmethode giebt nur dann gute Ausbeute, w der angewandte Aether und die Untersalpetersäure vollständig w serfrei sind. Ich habe dabei oft Gelegenheit gehabt, zu bemerk dass die flüssige Untersalpetersäure, wenn sie längere Zeit, se bei Temperaturen unter 0° C., aufbewahrt wird, begierig Wa anzieht und dabei eine grünliche und manchmal bläuliche Fa annimmt, welche ihr aber sehr leicht durch Schütteln mit fri geglühtem Kupfervitriol zu benehmen ist, wobei sie wieder i hellgelbe oder schwachrothe Farbe annimmt. [1])

Guthrie[2]) giebt in seiner Arbeit über das Amylennitrit dass sich dieser Körper beim Zusammenbringen von Amylen kochender Salpetersäure bildet, und dass die Reaction dabei e sehr energische ist; leider ist die Stärke der angewandten Sä nicht angegeben. Diese Angabe veranlasste mich zu versuch ob das Aethylennitrit auch nicht vielleicht auf dieselbe Weise s leicht bilden würde. Aethylen, in kalte rauchende Salpetersä geleitet, erleidet keine merkliche Veränderung, und beim Erhitz im Wasserbade ist die Einwirkung sogar bei rother rauchen Säure eine nur sehr schwache.

Die nach der ersten Methode dargestellte Flüssigkeit, die l gere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hatte, wu einer Rohanalyse unterworfen.

1) Es scheint demnach kaum möglich, dass die als sogen. salpetri Säure in den Lehrbüchern beschriebene Flüssigkeit eine constante Zus mensetzung hat

2) On some derivatives from the Olefines. Transactions of the Roy. of Edinburgh, Vol XXII, Par. III.

Bei Anwendung von 0,307 grm. Substanz für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung und von 0,203 grm. Substanz für die Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten die Analysen folgende Resultate:

| berechnet für die Formel $C_2H_4(NO_2)$. | | | | | gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| C | = | 20,00 | C | — | 21,78 |
| H | = | 3,33 | H | — | 4,19 |
| N | = | 23,33 | N | — | 22,27 |
| O | = | 53,33 | O | — | — |
| | | 99,99 | | | |

Wie man aus diesen Resultaten ersehen konnte, war die Substanz nicht rein, da sie sich aber schon beim schwachen Erhitzen unter Entwickelung von rothen Dämpfen zersetzte, so konnte sie nicht durch Destillation gereinigt werden. Längere Zeit während des Sommers aufbewahrt, zersetzte sie sich beim Einflusse des Lichtes unter schwacher Färbung, Entwicklung von Blausäure und Bildung von farblosen Krystallen. Die nach der zweiten Methode dargestellte Flüssigkeit wurde in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz von —18° C. gestellt und erstarrte dabei zu einem Krystallbrei. Die Krystalle, von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, wurden einer Analyse unterworfen

Bei Anwendung von 0,2408 grm. für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung und von 0,252 grm. für die Stickstoffbestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

| berechnet für die Formel $C_2H_4(NO_2)_2$ | | | | | gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| C | = | 20,00 | C | — | 19,97 |
| H | = | 3,33 | H | — | 3,96 |
| N | = | 23,33 | N | — | 23,08 |
| O | = | 53,33 | O | — | — |

Das Aethylennitrit bildet bei rascher Krystallisation weisse 6seitige Prismen, bei langsamer aber 4-seitige Tafeln. Es ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Krystalle haben einen Schmelzpunkt von 37,5° C. Ueber diese Temperatur erhitzt, sublimiren sie unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von rothen Dämpfen, aber ohne Explosion. Geschmolzen stellen sie eine klare farblose Flüssigkeit dar, die die Eigen-

schaft besitzt, längere Zeit sogar auf 0° C. erkaltet im flüssigen Zustande zu verharren, wird sie aber mit einem festen Körper berührt, so erstarrt sie augenblicklich wieder. Dieses Experiment kann mehrere Male wiederholt werden. Beim gelinden Erwärmen kann dieser Körper in einem Strome von Aethylengas sublimirt werden.

Nach diesem Verhalten scheint es also, dass die bei der erst-erwähnten Darstellung erhaltene und analysirte Flüssigkeit zum grössten Theil aus Krystallen von Aethylennitrit bestand, die durch eine geringe Menge einer besonderen Flüssigkeit in Auflösung gehalten und nach dem Entziehen des Auflösungsmittels durch (freiwillige Zersetzung) ausgeschieden wurden. Diese Flüssigkeit kann leicht erhalten werden, wenn man, wie oben erwähnt, das Aethylennitrit aus ihr in einer Kältemischung auskrystallisiren lässt. Sie ist schon beim gelinden Erwärmen sehr flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und furchtbar giftige Eigenschaften, die einen so schädlichen Einfluss auf meine Gesundheit ausgeübt haben, dass ich genöthigt war, meine Untersuchungen einstweilen einzustellen. Dieses ist leider auch der Grund, warum es mir bis jetzt unmöglich war, das Verhalten des $C_2H_4(NO_2)_2$ bei der Reduction mit $H_2S$ zu prüfen und zu sehen, ob dabei $\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\Theta_2$ oder $N_2\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}$ entsteht.

Sobald es mir möglich ist, werde ich diesen Gegenstand wieder aufnehmen und meine weiteren Versuche darüber mittheilen.

---

Zum Schlusse will ich noch einige Erfahrungen mittheilen, welche ich bezüglich der Darstellung verschiedener für meine Versuche in grösserer Menge nothwendigen Substanzen gemacht habe. Da das *Aethylen* den Hauptausgangspunct meiner Arbeiten bildet, so musste es mir in beliebiger Quantität zu jeder Zeit zu Gebote stehen. Ich habe gefunden, dass man bei der gewöhnlich in Lehrbüchern angegebenen Methode im Vergleich zu den angewandten

Quantitäten Alkohol und Schwefelsäure eine nur sehr mangelhafte Ausbeute an Aethylen erhält. Der Grund davon liegt in den übermässig grossen Quantitäten Schwefelsäure, die dazu genommen werden. Es wird vorgeschrieben 1 Gew.-Th. Alkohol von nicht genau bestimmter Stärke mit 8 und sogar mehr Gew.-Th. Schwefelsäure zu mischen und diese Mischung durch Zusatz von Sand in einen dicken Brei zu verwandeln, um dadurch das Schäumen beim Erhitzen zu verhüten. Ich habe zu der Darstellung von Aethylen immer absoluten Alkohol genommen und nie mehr als 4 bis 5 Gew.-Th. englischer Schwefelsäure auf 1 Gew.-Th. Alkohol gebraucht. Bei einem solchen Mengenverhältnisse habe ich den Zusatz von Sand ganz überflüssig gefunden, da beim vorsichtigen Erhitzen im Sandbade gar kein Schäumen eintritt und das Aethylen schon bei sehr niedrigen Temperaturen, etwas über 100° C., in einem constanten Strome sich zu entwickeln beginnt, die Masse wird viel langsamer schwarz und bleibt bis zum Ende flüssig, und es bildet sich zu Ende der Operation viel weniger schweflige Säure, da sich sehr wenig Kohle abscheidet. Die nach der üblichen Methode angewendete überschüssige Schwefelsäure erhöht nur den Zersetzungspunct der gebildeten Weinschwefelsäure, vergrössert unnützer Weise die Masse der Flüssigkeit und erfordert eine viel längere Zeit[1]) und viel grössere Wärme zum Erhitzen der Mischung, wobei die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure Zeit hat, in der gewöhnlichen Weise auf organische Substanzen zu wirken, d. h. zu verkohlen und von der gebildeten Kohle bei hoher Temperatur zu schwefliger Säure reducirt zu werden.

Was die Darstellung von *Monobromäthylen* ($C_2H_3Br$) anbelangt, so habe ich sie in der Weise abgeändert, dass ich anstatt einer

1) Es war mir möglich, die Aethylenentwicklung jeden Augenblick zu unterbrechen, den Apparat in seiner Verfassung zu lassen und dann nach kurzer oder langer Zeit, wenn der Kolben vollständig erkaltet war, durch Untersetzen einer Lampe nach ganz kurzer Frist wieder einen constanten Gasstrom zu bekommen, so dass ich mit meinem Apparat mit ähnlicher Sicherheit und Bequemlichkeit arbeiten konnte, als wenn ich das Aethylen aus einem Gasometer entwickelte.

alkoholischen Kalilösung bei der Einwirkung auf Aethylenbromür $\overset{\prime\prime}{C}_2H_4Br_2$ eine concentrirte wässrige gebrauche, zu welcher ich nach und nach Alkohol hinzufüge. Bekanntlich wirkt eine alkoholische Kalilösung sehr stürmisch auf $\overset{\prime\prime}{C}_2H_4Br_2$ ein, und trotz vieler fruchtlosen Versuche ist es mir nicht gelungen, die Einwirkung so zu regeln, um grossem Verluste an Material vorzubeugen. Es tritt dabei immer Acetylen auf und die Reaction wird theilweise eine viel tiefer greifende. Da eine wässrige concentrirte Kalilösung auf $\overset{\prime\prime}{C}_2H_4Br_2$ gar nicht einwirkt, so kann man ganz bequem in einer mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbundenen Retorte das $C_2H_4Br_2$ mit einer äquivalenten Menge wässriger Kalilösung übergiessen und dann aus einer Kugelhahnbürette tropfenweise Alkohol zufliessen lassen, bis man keine zwei Schichten mehr erblickt. Dann setzt man ein Wasserbad unter und destillirt bei sehr gelinder Temperatur von 40—50° C. das gebildete $C_2H_3Br$ mit Alkohol ab. Dabei erhält man fast die theoretische Menge von $C_2H_3Br$. In den Handbüchern ist das Monobromäthylen als eine bei gewöhnlicher Temperatur (?) siedende Flüssigkeit beschrieben. Ich habe gefunden, dass sein Siedepunct zwischen 23°—24° C. liegt.

Was die Darstellung von *Aethylenjodür* anbetrifft, so wird in den Handbüchern vorgeschrieben, Aethylen über erhitztes Jod im Sonnenlicht zu leiten. Ich habe gefunden, dass es viel bequemer ist, Aethylen in eine alkoholische Jodlösung zu leiten, da Aethylen von ihr reichlich absorbirt wird und das $\overset{\prime\prime}{C}_2H_4J_2$ aus der concentrirten Lösung in Massen auskrystallisirt.

Diese Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Erlenmeyer in Heidelberg ausgeführt und ich ergreife hiermit die Gelegenheit, ihm für die mir zu Theil gewordene lehrreiche Unterstützung mit Rath und That meinen besten Dank auszusprechen.

---

# i durch die Einwirkung von Metallen auf Jodallyl entstehendes modificirtes Jodallyl.

. Von *D. Woeikoff.*

(Eingesandt am 22. Februar 1864.)

In einer vorläufigen Notiz [1]) über die Einwirkung von Zink-
rium auf Jodallyl im Sonnenlichte habe ich mitgetheilt, dass
ei das Jodallyl in seinen Eigenschaften modificirt wird; einen
lepunct von 89° und grössere Beständigkeit gegen Luft erhält,
r zugleich mit dem Jodallyl übereinstimmende Reactionen besitzt.
Ein weiteres Studium dieses Jodürs war mir wegen Mangel
Sonnenlicht nicht möglich. Als ich versuchte, die Sonnenstrah-
durch Erwärmung zu ersetzen, bekam ich keine guten Resul-
. Als ich aber das Zinknatrium durch mit Wasserstoff redu-
s Eisen (aber nicht pyrophorisches) ersetzte, erhielt ich folgende
ultate:

Jodallyl [2]) wurde mit etwa seinem halben Gewicht Eisen ein-
hmolzen und eine Woche lang in der Kälte stehen gelassen,
dem Oeffnen der Röhre entwickelte sich kein Gas, die Flüssig-
zeigte eine tintenschwarze Farbe (ohne Stich ins braune) und
ete auch Tintenflecken ähnliche Flecken auf einer Glasplatte.
wurde der Destillation unterworfen, in dem Kolben blieb dabei
kleiner Rückstand von harzartiger Substanz, die einen starken
nölgeruch besitzt. Das gefärbte Destillat wurde mit schweflig-
rem Natron entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann
tionirt; ein kleiner Theil der Flüssigkeit ging ohne constanten
lepunct zwischen 60—88° über. Die grosse Masse der Flüssig-
destillirte aber constant bei 89°—92°; beide Portionen waren
los. Die erste Portion habe ich wegen der kleinen Menge der-
en nicht näher studiren können; ihr Siedepunkt wird bei ei-
nochmaligen Destillation erhöht (von 75—88°). Diess und andere
hältnisse deuten darauf hin, dass sie wohl kaum eine bestimmte

1) Diese Zeitschr. VI, 537.

2) Das von E. Merck nach der Methode von Berthelot dargestellte
lallyl wurde längere Zeit bei 96° bis 97° erhitzt, und der nicht über-
tillirende Theil zur Reaction verwendet.

Verbindung ist; mit Brom giebt sie keine feste Verbindung, sondern reagirt mehr in der Art vom Jodallyl; mit Quecksilber verbindet sie sich nicht. Sie enthält Jod.

Die zweite Portion die den bei weitem grössten Theil der Flüssigkeit ausmacht und bei 89—92° siedet, stellt frisch destillirt eine vollkommen farblose (höchstens mit einem schwachen Stich ins Grüne) Flüssigkeit dar, die sich am Licht und Luft erst allmälig färbt, und in directem Sonnenlicht schon nach einigen Tagen stark braun wird; in zerstreutem Tageslichte aber einen Monat braucht um sich braun zu färben, an einem halbdunkeln Orte sich aber ziemlich gut conserviren lässt; wenn sie sich gefärbt hat, so lässt sie sich doch immer durch Destillation wieder vollkommen farblos erhalten.

Ihr spec. Gewicht ist = 1,746 bei 0°. Mit Quecksilber verbindet sie sich vollkommen. (Um die Verbindung zu befördern ist es rathsam, die Flüssigkeit sich ein wenig färben zu lassen oder selbst eine geringe Menge Jod darin aufzulösen (was übrigens Zinin auch für Jodallyl bemerkt). Dabei bekommt man die charakteristische Verbindung Zinins. — Mit Quecksilber und Salzsäure entwickelt sie Propylen und ausserdem kein anderes Gas. In dem Kolben bleibt keine Spur einer organischen Verbindung zurück. Mit Brom reagirt die Flüssigkeit wie Jodallyl und das Product scheint mit dem Rohproduct von der Einwirkung von Brom auf Jodallyl identisch zu sein.

Mit Silberoxyd und Wasser wird der Geruch von Allylalkohol und Allyläther deutlich wahrgenommen und Jodsilber abgeschieden. Eine Jodbestimmung die ich ausgeführt habe, gab mir folgende Resultate

| berechnet für $C_3H_5J$ | In 1,7548 Substanz gefunden |
|---|---|
| Jod 75, 595 | 75,453 |

Diese Reactionen und die Jodbestimmung beweisen so entschieden, dass wirklich die Flüssigkeit die Zusammensetzung $C_3H_5J$ des Jodallyls besitzt, dass es mir überflüssig erschien, eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zu machen.

Wenn wir die angeführten Resultate zusammenfassen, so sehen wir, dass dieses modificirte Jodallyl wie ich diese Flüssigkeit nenne,

eactionen so weit wenigstens, wie ich sie verfolgt habe, n gewöhnlichen Jodallyl gemein hat, davon aber in einigen lischen Eigenschaften, spec. Gewicht und Siedepunkt ab- und sich besonders durch seine bei weitem grössere Be- teit unterscheidet.

das Eisen hier [1]) isomerisirend wirkt, oder nur eine e Modification hervorbringt, oder selbst vielleicht nur als ngsmittel, als Jodentziehungsmittel wirkt, muss ich unent- lassen.

n Isomerie wegen der Abweichungen in physikalischen aften kann man hier nicht gut reden, da das frühere nicht rein genug untersucht worden, um scharfe, bestimmte für seine physikalischen Eigenschaften zu bekommen, die sicheren Vergleichung dienen konnten. Ich hebe das be- für den Siedepunkt hervor. Jodallyl lässt sich nicht de- ohne starke Ausscheidung von Jod; dieses Jod ist jeden- ht ohne Einfluss auf den Siedepunkt; als Beweis dafür kann en, dass Jodallyl, welches längere Zeit gestanden hat und d gelöst enthält, stets einen höheren Siedepunkt hat als Diese letzte Beobachtung scheint für die Meinung zu spre- ass das „modificirte" Jodallyl nur ein gereinigtes ist, aber nn man sich nicht gut eine solche Verschiedenheit in der Be- eit erklären; warum auf andere Weise (mittelst Kalihyd- sauren schwefligsauren Natrons) gereinigtes keine Beständ- erlangt, und sich schon im Dunkeln während des Trocknens orcalcium stark braun färbt.

h dem Gesammtverhalten scheint es mir doch am entspre- n, seine Beziehung zu dem früheren Jodallyl als physika- somerie zu bezeichnen. Die Frage, ob die Allylverbin- die aus diesem modificirten Jodallyl entstehen, auch solche ung in ihren Eigenschaften, grössere Beständigkeit etc. von eren Allylverbindungen zeigen werden, lasse ich ungelöst, Mengen von Substanz die bei mir reagirten, mir nicht ge-

---

[1]) er auch Zinknatrium im Sonnenlichte, da die Wirkung identisch zu int.

statteten, auf diese Frage näher einzugehen. Ich kann nur ( bei bemerken, dass soweit ich es verfolgt habe, die Reactionen Allgemeinen glatter verlaufen.

Da ich längere Zeit von der Fortsetzung dieser Arbeit abgehalt sein werde, so behalte ich mir durchaus keine Rechte auf die w tere Untersuchung dieses Gegenstandes vor. Ich hoffe nur, da ich dem Studium der Allylverbindungen durch die Darstellung d modificirten Jodallyls einen festeren Ausgangspunkt verschafft hab

Diese Untersuchung ist im Universitäts-Laboratorium zu K san in Russland ausgeführt worden.

---

## Ueber eine neue Bildungsweise der Malonsäure und Bernsteinsäure.

von *Hugo Müller.*

(Eingesandt am 24. Februar 1864) [1]

Wir kennen bereits mehrere Reactionen der Chloressigsäure welche dieser Substanz ein ganz besonderes Interesse geben; di Leichtigkeit mit welcher das Chlor in diesem Körper durch an dere Elemente ersetzt werden kann, verleiht dieser Substanz eine gewisse Aehnlichkeit mit den Chloriden der Radicale und von diesem Gesichtspunkt ausgehend schien es mir von grossem Interesse zu versuchen, ob das Chlor auch durch Cyan ersetzt wer den könne, weil dadurch ein Körper resultiren würde, der als Cyanessigsäure einerseits dem Typus der Essigsäure angehörend, andrerseits möglicherweise sich den Nitrilen ähnlich verhaltend, durch Einwirkung von $2(H_2O)$ die Säure $C_3H_4O_4$ liefern könnte, welche der Oxalsäurereihe angehört.

Die angestellten Versuche haben diese Voraussetzung vollkommen bestätigt und obgleich dieselben noch nicht zum Abschluss gekommen sind, so will ich doch die bis jetzt erhaltenen Resultate kurz aufführen.

---

1) Gelesen in der chem. Soc. London den 18. Febr. 1864. Gelegentlich der Vorlesung einer Zuschrift von Prof. Kolbe an die chem. Society in London, enthaltend eine Notiz über die künstliche Bildung der Malonsäure etc. wurde über denselben Gegenstand vorliegende Mittheilung gemacht.

ı erster Versuch obigen Zweck direct durch Behandlung ɒressigsaurem Kalium mit Cyankalium zu erreichen, zeigte ass die Reaction in der erwarteten Weise vor sich ging war das Endproduct von Nebenproducten begleitet und die ɒmmene gleichzeitige Bildung von Essigsäure und Glycol- eranlasste mich einen andern Weg einzuschlagen. Die ung von Cyansilber schien am ersten geeignet zu sein, eine eaction zu geben, und zu diesem Zwecke wurde die Chlores- in Chloressigäther verwandelt. Der Chloressigäther wirkt nig energisch auf Cyansilber (noch weniger auf Cyanqueck- ınd um daher dem Silber eine noch grössere Affinität ge- zu stellen, wurde der Chloressigäther in Jodessigäther ver- ; diess ging leicht von Statten nach der von Perkin und bei der Ueberführung des Bromessigäthers in Jodessigsäure ıdten Methode, nämlich durch einfaches Erwärmen der al- hen Lösung des Aethers mit Jodkalium. Der so erhaltene gäther reagirt leicht auf Cyansilber und liefert so den Cyan- er. Später fand ich, dass der Chloressigäther mit der gröss- chtigkeit auf reines Cyankalium wirkt und es liefert diese e am allerleichtesten den Cyanessigäther. Man löst zu die- eche den Chloressigäther in Alkohol und bringt in die Lö- was mehr, als die äquivalente Menge krystallisirtes Cyan- Bei gelindem Erwärmen schon tritt eine sehr bemerkbare n ein und es scheidet sich Chlorkalium aus; nach längerem ı filtrirt man die braunrothe, zuweilen karmoisinrothe alko- ı Lösung vom Chlorkalium ab und trennt den Alkohol durch ren von dem gebildeten Cyanessigäther.

ɪr Cyanessigäther wird durch Destilliren für sich oder bes- Wasserstoff als ein etwas dickflüssiges, schweres, farbloses Kälte fast geruchloses Oel erhalten. Kocht man diesen in alkoholischer Lösung mit Kali, so wird Ammoniak frei e abgedampfte Salzlösung giebt nach vorgehender Neutra- und Ausfällen mit essigsaurem Kupfer einen grünen Nie- ag, welcher mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine schön kry- te Säure liefert, welche die Eigenschaften der von Des- es entdeckten Malonsäure hat.

Die speciellere Untersuchung dieser Säure hielt mich bis jetzt ab, das Zwischenglied dieser Reaction, die Cyanessigsäure zu isoliren, ich hoffe diess aber später nachholen zu können.

Nachdem nun diese Reaction die Möglickeit der Ueberführung der Glieder der Essigsäurereihe in die der Oxalsäurereihe dargethan hat, war es von Interesse das Verhalten der Chlorpropionsäure in dieser Richtung zu untersuchen. Ich wählte hierzu die aus Milchsäure nach Ulrich erhaltene Chlorpropionsäure und es lieferte ein vorläufiger Versuch eine geringe Menge einer krystallisirten Säure, welche beim Verdampfen den erstickenden Geruch der Bernsteinsäure gab. Ob diese Säure nun wirklich Bernsteinsäure und die aus der Essigsäure erhaltene, identisch mit Dessaignes Malonsäure ist, muss eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vergleicht man diese neue Bildungsweise der Bernsteinsäure mit der aus Cyanäthylen in folgendem empirischen Schema ausgedrückt

$$C_3H_5(CN)O_2 + 2(H_2O) = C_3H_5(CHO_2)O_2 + NH_3$$

Cyanproprionsäure — Bernsteinsäure

$$C_2H_4(CN)_2 + 4(H_2O) = C_2H_4(CHO_2)_2 + 2NH_3)$$

Aethylencyanür — Bernsteinsäure

so ist die Analogie nicht zu verkennen und es würde die Bildung der Cyanpropionsäure als erste Phase der Umwandlung des Cyanäthylens einige Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Die durch Einführung des Cyans und darauf folgende Einwirkung von $2(H_2O)$ bewirkte Addition von $CO_2$ ermöglicht die synthetische Erzeugung von Körpern homologer Reihen, deren Glieder sich durch den Mehrgehalt von $CO_2$ unterscheiden.

Von dem Aethylhydrür $C_2H_5H$ ausgehend lassen sich nach dieser Reaction folgende Reihen ableiten:

$$C_2H_5(CN) + 2(H_2O) = C_3H_6O_2 + NH_3$$

Aethylcyanür — Propionsäure

$$C_3H_5(CN)O_2 + 2(H_2O) = C_4H_6O_4 + NH_3$$

Cyanpropionsäure — Bernsteinsäure

$$C_4H_5(CN(O_4 + 2(H_2O) = C_5H_6O_6 + NH_3.$$

Cyanbernsteinsäure — neue Säure.

---

*C. Saytseff.* **Ueber die Paraoxybenzoësäure, Zersetzungsproduct der Anissäure durch Jodwasserstoffsäure.**

Ann. Chem. Pharm. CXXVII. 129.

Verf. hat durch Einwirkung von concentrirter wässrigen Jodasserstoffsäure auf Anissäure, Methyljodür[1]) und eine Säure von r Zusammensetzung der Salicylsäure und Oxybenzoësäure $C_{14}H_6O_6$ halten, die er Paraoxybenzoësäure nennt, weil sie mit der geihnlichen Oxybenzoësäure nicht identisch, sondern isomer ist.

Die Reaction verlauft nach der folgenden vom Verf. gegebenen eichung:

$$\underset{\text{Anissäure.}}{HO,C_{16}H_7O_5} + HJ = \underset{\text{Methyljodür.}}{C_2H_3J} + \underset{\text{Paraoxybenzoësäure.}}{HO,C_{14}H_5O_5}$$

*Darstellung.* Man erhitzt Anissäure mit concentrirter wässrigen dwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr 12 bis 16 Stunden lang f 125° bis 130°. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht kein Gas, im Erhitzen im Wasserbad destillirt das Methyljodür farblos ab. i wurde als solches durch die Analyse erkannt. Verf. fand den edepunct bei 43,4° C. (bei welchem Druck?) liegen.

Wird der Rückstand jetzt zur Verjagung der überschüssigen dwasserstoffsäure in einer Porzellanschaale erhitzt, so krystallisirt im Erkalten gefärbte Säure heraus, die sich nicht durch Umkryallisiren aus Alkohol, wohl aber aus Wasser unter Zusatz von ierkohle entfärben lässt.

*Eigenschaften.* Aus Wasser oder Alkohol in verschobenen Prisn des monoklinometrischen Systems krystallisirend. Combinationen P,0P, ∞P∞.

In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser niger löslich (bei 15° bedarf 1 Theil 126 Theile Wasser, durch tration bestimmt). Sie schmeckt und reagirt sauer, ist geruchlos, i gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig. Bei 100° verliert sie rystallwasser (11,5 Procent, entsprechend der Zusammensetzung $_{14}H_6O_6 + 2HO$).

---

1) Bei Anwendung von Jodphosphor wurde kein Methyljodür, aber ebenlls Paraoxybenzoësäure erhalten, Verf. meint, das Methyljodür habe sich it dem Phosphor verbunden.

Die entwässerte Säure schmilzt bei 210°, erleidet dabei aber immer eine partielle Zersetzung, welche sich durch einen schwachen Geruch nach Phenylsäure zu erkennen giebt. Erstarrungspunkt zwischen 160° und 170°.

Die bei der Analyse (mit Kupferoxyd und Sauerstoff) der krystallisirten Säure erhaltenen Zahlen stimmen sehr genau mit der oben angegebenen Zusammensetzung, ebenso die von der entwässerten Säure $C_{14}H_6O_6$.

Vergleichung der Eigenschaften von

| | *Salicylsäure* | *Oxybenzoësäure* u. | *Paraoxybenzoësäure* |
|---|---|---|---|
| krystallisirt | ohne Wasser in grossen deutlichen Prismen. | ohne Wasser in sehr kleinen rechtwinkligen Prismen. | mit 2HO in monoklinen Tafeln. |
| schmilzt | bei 159° | bei 200° | bei 210° |
| löst sich | in 1000 Th. Wasser | ? | in 126 Th. |
| beim Erhitzen | unzersetzt schmelzbar und sublimirbar. | wie Salicylsäure bei raschem Erhitzen nur wenig Phenylsäure ausgebend. | nicht unzersetzt schmelzbar und leicht zersetzbar in Kohlensäure u. Phenylsäure. |
| Cadmiumsalz | ? | Cadmiumsalz krystallisirt in aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen. | Cadmiumsalz krystallisirt in grossen rhomboëdrischen Formen. |
| Eisenchlorid | färbt schön violett. | | fällt gelb, amorph im Ueberschuss von Eisenchlorid löslich. |

Die Paraoxybenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure, die mit den Alkalien sehr leicht lösliche, schwer krystallisirbare Salze, mit den alkalischen Erden, sowie Zink- und Cadmiumoxyd ebenfalls lösliche, aber gut krystallisirende Salze bildet. Keines dieser

Salze wird durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt. Blei und Kupfersalze sind in heissem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch ab, erleiden aber beim Kochen leicht Zersetzung.

Verf. hat näher untersucht Kalk-, Baryt-, Cadmium- und Silbersalze. Die beiden ersteren sind wasserfrei, das Cadmiumsalz enthält 4HO, das Silbersalz 5HO, die bei 100° entweichen.

---

Dr. G. *Fischer*. **Ueber Paranitrobenzoësäure, eine neue der Nitrobenzoësäure isomere Säure und deren Abkömmlinge.**

Ann. Chem. Pharm. CXXVII. 137.

Verf. hat gefunden, dass bei der Behandlung des toluolhaltigen Benzols mit rauchender Salpetersäure eine Säure entsteht, welche aus der durch Schütteln der erhaltenen Nitroproducte mit Natronlauge resultirenden Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt werden kann. Dieselbe Säure wurde in gleicher Weise von dem Anilinfabrikanten Dr. Kalle in grösserer Menge dargestellt und dem Verf. zur Verfügung gestellt.

Die Analyse dieser Säure gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure übereinstimmen. Verf. hält sie für ein Oxydationsproduct des Toluols, das nach folgender Gleichung entstanden sei:

$$\underset{\text{Totuol.}}{C_{14}H_8} + 3(HO\,.\,NO_5) = \underset{\text{Nitrosäure.}}{HO\,.\,C_{14}H_4(NO_4)O_3} + 4\,HO + NO_2$$

Da diese Säure nicht identisch mit Nitrobenzoësäure ist, so nennt sie Verf. „*Paranitrobenzoësäure.*"

*Eigenschaften.* Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung beim langsamen Erkalten in kleinen Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, wie in kochendem Wasser. Ein Ueberschuss schmilzt aber darin nicht, wie die Nitrobenzoësäure sondern zieht sich zu einem zähen Schleim zusammen, der sich in heissem Wasser später schwierig auflöst

Vergleichung der Eigenschaften von

| | Paranitrobenzoësäure und | Nitrobenzoësäure |
|---|---|---|
| | stets gelblich gefärbt | farblos |
| Schmelzpunkt | 240° | 127° |
| Kalksalz | krystallisirt in weissen undeutlichen zu Warzen vereinigten Krystallen mit 2 Aeq. Wasser, das bei 180 bis 190° entweicht. | krystallisirt in sehr regelmässigen zolllangen breiten glasglänzenden Tafeln mit 9 Aeq. Wasser, von dem 8 Aeq. schon im Vacuum über Schwefelsäure, das letzte erst bei 150° entweicht. |

Verf. hat das *Ammoniak, Kalk-, Bleioxyd-* und *Silbersalz* dargestellt und davon die zwei mittleren analysirt.

*Paramidobenzoësäure.*

*Darstellung.* Durch lange anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung des paranitrobenzoësauren Ammoniaks in concentrirtem wässrigen Ammoniak bis zur vollkommenen Sättigung. Wird darauf die Flüssigkeit durch Kochen von Schwefelammonium befreit, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und das Filtrat hinreichend concentrirt, so fällt auf nachherigen Zusatz von Essigsäure die Paramidobenzoësäure krystallinisch nieder. Sie lässt sich durch Umkrystalliren aus heissem Wasser leicht reinigen. Beim langsamen Abkühlen der nicht zu concentrirten Lösung setzt sie sich in langen, stark glänzenden haarförmigen Krystallen ab, welche durch vielfache Verschlingungen unter sich lose zusammenhängen.

*Eigenschaften.* Stets schwach gelblich gefärbt an der Luft unveränderlich, weit leichter löslich als die Nitrosäure, schmilzt bei 197°; noch verschiedener von der Amidobenzoësäure als die Paranitrobenzoësäure von der Nitrobenzoësäure. Wird ein Gemisch der beiden Amidosäuren zur Krystallisation verdampft, so erkennt man sie stets nebeneinander an ihren charakteristischen Formen, die Amidobenzoësäure in Warzen, die Parasäure in Nadeln. Die letztere verbindet sich ebenfalls mit Säuren wie mit Basen.

*Oxybenzoësäure* und *Paraoxybenzoësäure.*

1 Theil der entsprechenden Amidosäure wird in 120 bis 150 Theilen Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit-

telst einer engen Gasleitungsröhre mit feiner Spitze Salpetrigsäure in langsamem Strome eingeleitet. Unter reichlicher Stickgasentwicklung tritt allmälig dunklere Trübung ein und wenn sich die Stickstoffentwicklung verlangsamt, so findet durch Ausscheidung einer bräunlichen flockigen Substanz Färbung statt. In diesem Stadium muss das Einleiten von Salpetrigsäure unterbrochen werden.

Die Flüssigkeit wird nun auf das halbe Volum eingedampft, es bildet sich aus den Flocken ein Harz. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat weiter eingedampft. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich die Oxysäure während des Erkaltens in noch stark gefärbten Krystallen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle entfärbt werden. Die Ausbeute ist eine viel geringere, als der Amidosäure entspricht.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure aus Paramidobenzoësäure ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_6$

Die Säure zeigte sich vollständig identisch mit der Paraoxybenzoësäure von Saytzeff (siehe vorige Abhandlung).

---

## J. Wilbrand und F. Beilstein. Ueber eine neue Reihe isomerer Verbindungen der Benzoëgruppe. — Nitrodracylsäure und deren Derivate.

Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 258.

Die Verff. bemerken zunächst: „Wird Toluol anhaltend mit rauchender Salpetersäure gekocht, so erhält man neben nitrirtem Toluol eine krystallisirte Säure, welche die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure besitzt, aber in ihren Eigenschaften vollständig von letzterer verschieden ist. Wir haben schon im CXXVI. Bande der Annalen (Seite 255) diese Beobachtung mitgetheilt. Gleich nach dem Bekanntwerden unserer vorläufigen Notiz schrieb uns Herr Prof. Kolbe, dass Herr Dr. Fischer in seinem Laboratorium zu demselben Resultate gelangt sei und auch bereits die neue isomere Amido- und Oxybenzoësäure dargestellt habe. Wir haben deshalb unser Augenmerk hauptsächlich auf die Beziehung der

neuen Säure zur Benzoësäure gerichtet, und theilen im Nach
genden unsere bisherigen Erfahrungen mit."

*Darstellung der Nitrodracylsäure.*

In einer geräumigen Retorte trägt man in rauchende Sal
tersäure unter beständigem Abkühlen das Toluol in kleinen
theilen ein, indem man jedesmal den Eintritt der heftigen Re
tion abwartet. Ist die Wirkung der Salpetersäure in der Kä
nahezu beendigt, so giesst man noch rauchende Salpetersäure na
und verbindet die Retorte mit einem aufrechtstehenden Kühl
Man erhält die Flüssigkeit vier bis fünf Tage lang in gelind
Sieden und versieht dieselbe mit so viel rauchender Salpetersäu
dass sie in der Hitze homogen bleibt. Ein Hellerwerden der Fl
sigkeit und das Verschwinden der Untersalpetersäuredämpfe
gen an, dass es an Salpetersäure mangelt. — Nach vier
fünf Tagen giesst man Wasser in die Retorte und destillirt
unangegriffen gebliebene Toluol und die meiste Säure ab. D
Retorteninhalt schüttelt man so oft mit verdünnter Ammoniakfl
sigkeit, als diese noch etwas löst. Man filtrirt vom Nitrotol
ab und fällt mit Salpetersäure. Die rohe Säure reinigt man
besten, indem man sie in Ammoniak löst, die Lösung stark v
dünnt und durch Salpetersäure fällt. Nach drei- bis viermalig
Wiederholen dieser Operation braucht man die Säure nur no
ein- höchstens zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren, um sie
solut rein zu erhalten. Das Umkrystallisiren aus Wasser ist ä
serst lästig. Das directe Umkrystallisiren der rohen Säure a
Alkohol ist auch wenig vortheilhaft. Es scheiden sich auf d
Krystallen der Nitrodracylsäure Flocken einer anderen Substa
ab, welche nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkoh
sich entfernen lassen. Die Verff. haben desshalb dem obigen R
nigungsverfahren den Vorzug gegeben.

Die grossen Quantitäten von Mutterlauge, welche sie bei i
ren Darstellungen erhalten hatten, lieferten beim Eindampfen ei
nicht unbeträchtliche Menge einer krystallisirten Säure, die in Wa
ser viel leichter löslich als Nitrodracylsäure und möglicherwei
Nitrobenzoësäure war. Die Verff. werden darüber später b
richten.

Das verwendete Toluol war aus Steinkohlentheer nach bekannten Methoden dargestellt und durch wiederholtes Rectificiren gereinigt. Es siedete constant bei 111°. Derselbe Siedepunkt wurde von der Mehrzahl der Chemiker beobachtet [1]). Trotzdem findet man in allen neuen Lehrbüchern den Siedepunkt des Toluols zu 103°,7, nach Church's fehlerhafter Angabe, verzeichnet. — Handelt es sich bloss um Darstellung der Nitrodracylsäure, so braucht das Toluol nicht durch anhaltendes Fractioniren gereinigt zu werden. Das Toluol und Nitrotoluol, welches beim Ausziehen der Nitrodracylsäure mit Ammoniak zurückbleibt, kann bei der nächsten Operation wieder verwandt werden, da auch Nitrotoluol durch rauchende Salpetersäure zu Nitrodracylsäure oxydirt wird.

*Eigenschaften.* Die Verff. haben für die Säure dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften gefunden welche in der vorigen Abhandlung von Fischer für die Paranitrobenzoësäure angegeben sind.

Sie haben von Salzen untersucht: das *Ammoniaksalz* $(C_7H_4)(NO_2)(NH_4)O_2 + 2H_2O)$, das *Kalksalz*, dieses enthält nach ihnen $4H_2O$, während Fischer $4\frac{1}{2}$ $H_2O$ fand,

das *Barytsalz*, dieses enthält $2\frac{1}{2}H_2O$, das *Bleisalz*, es ist wasserfrei.

Ferner haben sie dargestellt den *Nitrodracylsäureäther* $C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_2$, durch Lösen der Säure in Alkohol und Einleiten von Salzsäure. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er grosse Blätter, Schmelzpunkt 57° geruchlos.

Der Nitrobenzoëäther bildet Säulen, besitzt einen obstartigen Geruch und schmilzt schon bei 42°.

*Nitrodracylsaures Methyl* $C_7H_4(NO_2)(CH_3)O_2$, wie der Aethyläther dargestellt. Perlmutterglänzende Blättchen, farblos. Schmelzpunkt 96° (nitrobenzoësaures Methyl schmilzt bei 70°).

*Nitrodracylsäureamid* entsteht beim Erhitzen von Nitrodracylsäureäther mit concentrirtem Ammoniak in zugeschmolzenem Rohr. Farblose Krystallnadeln, die sich in Alkohol und Aether

---

1) Gerhardt, Traité III, 566.

lösen, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich sind, leichter no in heissem.

Nicht nur die Salze, sondern auch fast sämmtliche ande Derivate zeichnen sich durch die Schönheit ihrer Krystalle, dur ein auffallendes Krystallisationsvermögen, sehr vortheilhaft aus v den isomeren Verbindungen der Nitrobenzoësäure. Die Verff. h ben den ursprünglichen Namen von Glénard und Boudault (we che die in Rede stehende Säure 1844 (Gmelins Handb. VI. 39 aus dem Toluol zuerst dargestellt, aber deren Zusammensetzun nicht richtig erkannt haben) beibehalten, weil es gerathen schein die weiteren Zersetzungsproducte derselben einstweilen von de isomeren Benzoëverbindungen zu scheiden.

*Amidodracylsäure* $C_7H_5(NH_2)O_2$.

Die Verff. sagen: „Die Reduction der Nitrodracylsäure dur Schwefelammonium ist unangenehm, wegen der stark gefärbte Producte, welche dieselbe liefert. Wir haben in dem Gemeng von Zinn und Salzsäure ein viel bequemeres und eleganteres Mit tel gefunden, Nitrokörper zu reduciren, das auch bei anderen Ge legenheiten die Reduction durch Schwefelammonium in vortheilha tester Weise ersetzen wird“ [1]).

*Darstellung.* Man vermischt in einem geräumigen Kolbe 1 Theil Nitrodracylsäure mit etwas mehr als 2 Theilen granuli tem Zinn und übergiesst das Gemenge mit concentrirter Salzsäure Ist die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet, so verlau sie in wenigen Minuten von selbst, unter oft sehr stürmischem Auf schäumen. Die filtrirte Lösung im Wasserbade eingedampft liefer je nach der Concentration farblose längliche Blätter oder Säule von salzsaurer Amidodracylsäure

Eine durch Glühen mit Kalk etc. ausgeführte Chlorbestim mung ergab 20,4 Proc. Chlor, genau soviel, wie die Zusammen setzung $C_7H_8NClO_2$ verlangt.

Man versetzte die Lösung dieser salzsauren Verbindung mi wenig überschüssigem Ammoniak und säuerte mit Essigsäure an

---

1) Roussin hat bereits vor mehreren Jahren, diese Zeitschr. IV. 29 Zinn und Salzsäure als ein in der That elegantes Mittel zur Reduction vo Nitronaphtalin empfohlen.

.us der concentrirten Lösung scheidet sich dann die Amidodra-
lsäure in haarförmigen, vielfach durchschlungenen Fäden von
thlicher Farbe ab [1]. Bei sehr langsamem Ausscheiden aus ei-
r nicht zu concentrirten Lösung erhält man glänzende, concen-
sch gruppirte Krystallbüschel, oft auch kleine Rhomboëder.

*Eigenschaften.* Amidodracylsäure ist in Wasser ziemlich leicht,
Alkohol sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 186 bis 187° (197°
scher?, Amidobenzoësäure bei 164 bis 165°), zersetzt sich
er schon etwas bei dieser Temperatur.

Behandelt man *Nitrobenzoësäure* mit Zinn und Salzsäure und
npft nach vollendeter Reaction die saure Flüssigkeit im Was-
bade ein, so erhält man weisse, glänzende Krystallblätter eines
ppelsalzes von salzsaurer Amidobenzoësäure mit Zinnchlorür
$H_5(NH_2)O_2$, HCl + 2 SnCl., das sich leicht in Wasser löst.
e Lösung scheidet aus Sublimatlösung Calomel aus. Durch Schwe-
wasserstoff kann das Zinn entfernt werden und die Lösung lie-
t dann beim Abdampfen Krystalle von salzsaurer Amidobenzoë-
ure. Durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure wurde
raus Amidobenzoësäure dargestellt, welche in den bekannten
rmen krystallisirte..

Als Nitrobenzoësäure mit der erforderlichen Menge granulir-
ı Zinks gemengt —, mit Salzsäure übergossen und durch Er-
zen die Reaction unterhalten wurde, erhielt man Amidobenzoë-
ure in fast farblosen Warzen, nachdem das Zink durch Soda ge-
lt und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf
m Wasserbad eingedampft worden.

*Nitrodracylsäure* wurde dagegen von dem Gemenge von Zink
l Salzsäure gar nicht angegriffen.

Zink und Essigsäure wirken auf beide Nitrosäuren erst in der
dehitze ein. Es entstehen neue intermediäre Verbindungen, viel
cht denen analog, welche Strecker [2], durch Behandeln von
trobenzoësäure mit Natriumamalgam erhalten hat [3].

---

1) Die Verff. empfehlen mehr das folgende Verfahren zur Darstellung:
n versetze die salzsaure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlen-
urem Natron und fälle das Filtrat mit Essigsäure

2) Diese Zeitschr. VI. 669.

3) Die Verff. sagen in einer Anmerkung: „Wir wollen bei dieser Ge-

Die Verff. fanden, dass Amidodracylsäure mit festem Kali erhitzt sehr leicht in Kohlensäure und Anilin gespalten wird:

$$C_7H_7NO_2 = CO_2 + C_6H_7N.$$

Demnach stehe Amidodracylsäure in der Mitte zwischen der Amidobenzoësäure und der isomeren Anthranilsäure, welche letztere schon beim raschen Erhitzen für sich in Kohlensäure und Anilin zerfällt.

*Azo-Amidodracylsäure* $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

*Darstellung.* Uebergiesst man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Amidodracylsäure mit einer Lösung von Salpetrigäther (Alkohol der mit Salpetrigsäure gesättigt ist), so scheidet sich, ganz wie es Griess[1] bei der isomeren Amidobenzoësäure beobachtete, sehr bald ein gelber, krystallinischer Körper ab. Nimmt die Menge desselben, auf Zusatz einer neuen Portion Salpetrigäther nicht mehr zu, so filtrirt man ihn ab, und wascht ihn so lange mit kaltem Alkohol, bis letzterer nicht mehr gefärbt abläuft.

Zur *Analyse* wurde der Körper bei 100° getrocknet.

0,3297 Grm. desselben gaben

| | Kohlenstoff. | Wasserstoff. |
|---|---|---|
| Gefunden | 58,8 | 4,5 |
| Berechnet | 58,9 | 3,9 |

für die Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

Die Azo-Amidodracylsäure ähnelt sehr der analogen Benzoëverbindung.

*Chlordracylsäure* $C_7H_5ClO_2$.

Uebergiesst man Azo-Amidodracylsäure mit concentrirter Salzsäure, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei der Azo-Amidobenzoësäure. Beim Erwärmen tritt Gasentwickelung ein

---

legenheit bemerken, dass Zink auch in alkalischer Lösung reducirend auf Nitrobenzoësäure einwirkt. Letztere wurde in überschüssigem Aetznatron gelöst und mit granulirtem Zink versetzt. Die Einwirkung wurde durch ein mehrtägiges Digeriren befördert. Aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen ein orangegelbes Pulver darstellte. Die Analyse dieses Körpers führte zu Zahlen, welche in der Mitte lagen zwischen denen der Nitro- und der Amidobenzoësäure."

[1] Diese Annalen CXVII, 3.

und es scheidet sich ein röthlicher, krystallinischer Körper aus. Letzterer wurde abfiltrirt, in wenig Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand zwischen Uhrgläsern sublimirt. Es wurden prachtvolle, glänzende, weisse Schuppen, dem Naphtalin nicht unähnlich erhalten, die zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

| 0,3157 Grm. gaben | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 53,8 | 3,4 |
| berechnet | 53,7 | 3,2 |

für die Formel $C_7H_5ClO_2$

Chlordracylsäure ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, sehr leicht dagegen in Alkohol. Sie unterscheidet sich von den isomeren Chlorbenzoësäuren schon dadurch, dass ihr Schmelzpunkt sehr nahe mit dem Verflüchtigungspunkte zusammenfällt.

Das saure Filtrat von der Chlordracylsäure wurde abgedampft und lieferte Krystalle von salzsaurer Amidodracylsäure. Daraus wurde durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure Amidodracylsäure dargestellt und analysirt.

Dass der erhaltene Körper wirklich Amidodracylsäure war, ergab sich aus seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkte. Demnach zersetzt sich Azo-Amidodracylsäure ganz der Azo-Amidobenzoësäure entsprechend:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + HCl = \underset{\text{Chlordracylsäure}}{C_7H_5ClO_2} + \underset{\text{Amidodracylsäure.}}{C_7H_7NO_2} + N_2$$

*Dracylsäure (Benzoësäure?)* $C_7H_6O_2$.

Azo-Amidodracylsäure wurde mit Alkohol übergossen und durch den zum Kochen erhitzten Alkohol ein Strom salpetriger Säure geleitet. Sehr bald verschwand die Azosäure, unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff und einer tiefen Bräunung der alkoholischen Flüssigkeit. Als nur noch ein kleiner Rest der Azosäure unangegriffen geblieben war, wurde das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in überschüssiger Sodalösung gelöst. Die eingedampfte Lösung lieferte auf Zusatz von Salzsäure einen rothen Niederschlag, der zweimal sublimirt wurde und dann weisse glänzende Nadeln und Flocken bildete. Setzt man das Einleiten von

salpetriger Säure zu lange fort, so kann leicht ein Theil des n gebildeten Körpers in eine Nitrosäure umgewandelt werden.

*Analyse* 0,3082 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ga

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 68,5 | 5,1 |
| berechnet | 68,9 | 4,9 |

für die Formel $C_7H_6O_2$.

Demnach ist der entstandene Körper isomer mit Benzoësä und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2C_2H_6O + NHO_2 = 2C_7H_6O_2 + \underset{\text{Aldehyd}}{2C_2H_4O} + 2H_2O +$$

Azo-Amidobenzoësäure liefert nach Griess unter diesen U ständen Salylsäure. Die hier erhaltene Säure ist jedenfalls ke Salylsäure, denn sie bildet, wie Benzoësäure, ein in Nadeln k stallisirendes Kalksalz, während salylsaurer Kalk nur warzenförn krystallisirt. Die Verff. schliessen mit der Bemerkung: „Da bis jetzt, nach unseren vorläufigen Erfahrungen, auch im Schm punkt und in der Löslichkeit in Wasser, keinen wesentlichen U terschied unserer Säure von der Benzoësäure zu finden vermo ten, so wird dieselbe wohl nur *Benzoësäure* sein und die Isome hätte hier ihre Grenze erreicht. Namentlich die Krystalle Kalksalzes unterstützen diese Vermuthung. Die Grenzen der I merie sind aber durch die Entdeckungen der letzten Jahre im weiter hinausgerückt, die Unterschiede der isomeren Körper imm feinere geworden, und wir wagen daher die Identität unserer Sä mit Benzoësäure, so sehr diese auch durch die bisherigen Beo achtungen wahrscheinlich gemacht wird nur als eine Vermuthu auszusprechen, zu deren Prüfung neue und umfassende Versuc nothwendig sind."

---

# Ueber die Darstellung von Toluidin.

Von *Hugo Müller.*

(Eingesandt am 3. März 1864)

Nachdem durch Hofmanns Untersuchungen der Anilinfarben die Wichtigkeit des Toluidins in der Bildung derselben dargethan wurde, dürfte vielleicht die Mittheilung einiger Beobachtungen, die Darstellung dieses Körpers betreffend, nicht ohne Interesse sein. Es ist bekannt, dass man gewöhnlich das Toluidin aus Steinkohlentheeröl-Toluol als eine flüssige oder halbflüssige in dem günstigsten Fall als eine krystallinische Masse erhält, die noch beträchtliche Mengen einer flüssigen Base (Anilin) einschliesst, von welcher das reine krystallisirte Toluidin nur auf einem sehr umständlichen Wege abgeschieden werden kann Diese Verunreinigung mit Anilin hat ihren Grund darin, dass man sich gewöhnlich begnügt mit Toluol zu arbeiten, dessen Siedepunkt nur ungefähr in der Nähe desjenigen des Toluols liegt. Da man aber in der letzten Zeit fast allgemein als Siedpunkt für das Tolnol die Bestimmung von Church zu 103,7° C. angenommen hat (wohl nur darum, weil dieselbe mit den theoretischen Siedepunktsdifferenzen der Homologen in Uebereinstimmung ist); so ist die zuweilen beträchtliche Beimengung von Anilin leicht erklärlich.

Ich habe mich längere Zeit mit den Homologen des Benzols aus Steinkohlentheer [1]) beschäftigt und mehrmals reines Toluol

1) Ich werde bei einer andern Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückkommen, will hier aber vorläufig bemerken, dass das dem Toluol nächstfolgende Glied der Benzolreihe, das Xylol des Steinkohlentheers erst bei ungefähr 140° siedet. Ist der für das aus Holztheer erhaltene Xylol angegebene Siedepunkt (128—130°) richtig, so liegt hier offenbar ein Fall von Isomerie vor. Dass auch isomere Modificationen des Benzols und Toluols im Steinkohlentheer vorkommen, wäre am Ende nicht unwahrscheinlich, aber

dargestellt, aber nach meinen Erfahrungen liegt der Siedepun desselben zwischen 111 und 113°, was also mit den älteren A gaben von Cannizzaro (109°), Noad, Ritthausen, Wilso (110°) und Gerhardt (114°) nahe übereinstimmt.

Bei 111—113° siedendes Toluol liefert das Toluidin sofo als eine feste und schön krystallisirte Masse, aber es ist für d Darstellung von grösseren Mengen von Toluidin durchaus nic nöthig Toluol von constantem Siedepunkt anzuwenden, dess Darstellung jedenfalls grosse Schwierigkeiten hat, sobald es si um grosse Mengen handelt. Es genügt vollkommen ein Tolu anzuwenden, dass in grösseren Quantitäten zwischen 108 und 11 überdestillirt. Bei der Ueberführung des Toluols in Nitrotolu hat man einige Vorsicht anzuwenden, weil das Toluol grosse Ne gung hat Binitrotoluol zu bilden. Man wendet am besten Schw felsalpetersäure an und lässt diese wie bei der Darstellung d Nitrobenzols langsam zum Toluol treten. Die Reduction des Ni rotoluols mit Eisen und Essigsäure geht eben so leicht von Sta

---

ich habe keine Beobachtungen gemacht, welche diese Annahme unterstü zen. Das Xylol des Steinkohlentheers ist charakterisirt durch sein Verha ten zu rauchender Salpetersäure, mit welcher es sehr leicht Trinitroxyl bildet. Dieses hat die grösste Aehnlichkeit mit Trinitromesitylol und wi durch Reductionsmittel in das Nitroxylendiamin verwandelt. Dieses Xyl ist ferner identisch mit jenem, welches Warren De la Rue und ich in d Burmesenaphta aufgefunden haben und mit dem, welches Bussenius u Eisenstuck im Steinöl von Schnde aufgefunden und Petrol genannt habe Der zwischen 150 und 200° überdestillirende Theil des Steinkohlentheers b steht der Hauptmasse nach aus einem sehr veränderlichen Kohlenwasse stoff, welcher grosse Aehnlichkeit mit Kautchin $C_{10}H_{16}$ hat und mit diese vielleicht identisch ist. Es gelang mir jedoch bis jetzt noch nicht, dens ben ganz frei von den ihn begleitenden andern Kohlenwasserstoffen dars stellen. Dieser Körper verwandelt sich an der Luft in ein farbloses fest Harz; mit Jod giebt er eine braune Verbindung, die sich bald unter Jl Entwicklung zersetzt. Es macht sich dabei der Geruch nach Cymol bemerk bar. Mit Br eine schwere ölige Verbindung. Mit Salpetersäure bildet e eine gelbe harzartige Verbindung. Mit concentrirter überschüssiger Schwe felsäure mischt er sich und die Lösung in Wasser gegossen bildet ein weisse Emulsion, die nur sehr langsam klar wird.

n wie die des Nitrobenzols und man erhält das Toluidin als eine ystallinische Masse die nun wie folgt weiter gereinigt wird.

Ich benutze zu diesem Zweck den flüchtigeren Theil (bei 80 i 100° siedend) vorzüglich aus Heptylhydrür ($C_7H_{16}$) bestehen n Kohlenwasserstoff der Burmesenaphta oder des amerikanischen trolenms, welches letztere jetzt sehr leicht zu erhalten ist. Es nügt schon einfaches Uebergiessen des rohen Toluidins mit die- n Kohlenwasserstoff um alle noch anhängende flüssige Base zu tfernen; durch Auflösen und Umkrystallisiren aus dieser Flüssig- it erhält man das Toluidin als vollkommen farblose Krystallisa- n, die selbst bei längerem Aufbewahren sich nicht bräunt. Es sen sich auf diese Weise mit Leichtigkeit selbst grosse Mengen emisch reinen Toluidins darstellen Die erwähnten Kohlenwas- stoffe des Petroleums besitzen im Vergleich mit andern ähnli- en Körpern ein auffallend geringes Lösungsvermögen und be- nders sind es die harzartigen Körper, welche darin wenig und m Theil ganz unlöslich sind.

Im vorliegenden Fall kommt die nicht unbedentende Löslich- itsdifferenz des Toluidins und anderer ähnlichen Basen in die- n Kohlenwasserstoffen in Anwendung.

---

## *Dr. E. Lippmann.* **Synthese der Milchsäure.**

Ann. Chem Pharm. CXXIX. 81.

Verf. beginnt seine Abhandlung mit folgenden Worten:

„Das Verhalten des Chlorkohlenoxydgases zu anderen orga- ischen Verbindungen ist nur für einzelne Fälle studirt. Die Un- rsuchung des Verhaltens dieses Gases gegen die Kohlenwasser- toffe $C_nH_{2n}$ schien besonders desshalb interessant, weil in diesen er Kohlenstoff das Grenzverhältniss $C_nH_{2n+2}$ noch nicht er- eicht hat und liess daher von diesem Gesichtspunkt ausgehend ine directe Addition nach der Gleichung:

$$C_2H_4 + COCl_2 = C_2H_4OCl_2$$

rwarten."

Zum Zwecke dieser Untersuchung stellte Verf zuerst das Chlor- kohlenoxydgas dar, indem er in einem 3 Liter haltenden Ballon Chlor

mit einem Ueberschuss von Kohlenoxydgas der Wirkung des
nenlichts aussetzte. Nach stattgehabter Vereinigung wurde die
rechnete Menge Amylen hinzugefügt. Es bildeten sich unter
deutender Wärmeentwicklung weisse Nebel. Die nach der R
tion vorhandene Flüssigkeit zeigte einen stechenden, die A
stark angreifenden senfartigen Geruch, gab aber an Wasser s
nach tagelanger Berührung und öfterem Schütteln keine Spu
ner organischen Substanz ab.

Bei der fractionirten Destillation ging zuerst unveränd
Amylen, dann eine grösstentheils bei 90° siedende, sehr di
Flüssigkeit und zuletzt Amylenchlorür über, das von einer g
gen Menge unverbundenen Chlors hergerührt habe.

Die mittlere Flüssigkeit, welche den stechenden Geruch
sass, destillirte ohne Veränderung zwischen 90 und 100°, liess
aber nicht in Fractionen von constantem Siedepunkt zerlegen.
Analyse macht es wahrscheinlich, dass die Substanz die Zu
mensetzung $C_6H_{10}OCl_2$ d. h die des Leucinsäurechlorides besi

„0,3245 grm. des durch Destillation gereinigten Chlorides
ben durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit Salpeters
bei Gegenwart von salpetersaurem Silber 0,5855 Chlorsilber,
che 44,16 Proc. Chlor entsprechen. Das Leucinsäurechlorid $C_6H_{10}$
enthält 41,07 Proc., Chlor Amylenchlorür dagegen 51,53 Proc. Ch
die Beimengung kleiner Mengen von Amylenchlorür veranlasst
Zweifel den zu hohen Chlorgehalt der Substanz, scheint sich
doch nur sehr schwer vermeiden zu lassen."

Zur weiteren Prüfung der Substanz erhitzte sie Verf. mit ü
schüssigem Barythydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 120°.
fand Bildung von Chlorbaryum, von kohlensaurem Baryt
Amylen statt, dessen Identität durch Analyse der Bromverbind
constatirt wurde und ausserdem enthielt die wässrige Lösung noch
Barytsalz einer organischen Säure, zu deren Gewinnung die F
sigkeit genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat
Verjagung der Salzsäure zur Trockne verdampft wurde.

„Die rückständige in Wasser leicht lösliche Säure glich
sofern der Leucinsäure, als sie leicht schmelzbar war und u
dem Mikroskop in kugelförmigen aus strahlig vereinigten Na

en Massen krystallisirte. Das daraus durch Digestion mit
rem Baryt erhaltene leicht lösliche Barytsalz krystallisirt
i, die denen des Leucins sehr ähnlich sind. Es ist also
scheinlich, dass ein sehr kleiner Theil des Products durch
g von Chlorkohlenoxydgas auf Amylen bei der Zerset-
Barythydrat Leucinsäure liefert und sich wie
hlorid verhält. Leider konnte selbst bei Anwendung
Mengen des Chlorids nur so wenig von der vermeintli-
insäure erhalten werden, dass eine Analyse und weitere
ung ihrer chemischen Natur nicht möglich war. — Er-
das Product der Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas
m mit essigsaurem Blei und concentrirter Essigsäure in
lzenem Rohr auf 120°, so tritt vollkommene Zersetzung
insigen dabei auftretenden Producte sind Amylen, freie
re und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere zur Bil-
Bleichloracetin $\left.\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\Pb\end{matrix}$ benutzt wird."

diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass die
ne Flüssigkeit durch Addition von $Cl_2C\Theta$ und $C_5H_{10}$
i und mit dem Chloride der Leucinsäure isomer ist.
tzung mit Baryumoxydhydrat oder essigsaurem Blei er-
folgender Gleichung

$H_{10}\Theta Cl + \Theta H_2 = (ClH)_2 + C\Theta_2 + C_5H_{10}$."

i der ersten Reaction wird ein kleiner Theil des Chlo-
eucinsäure und Salzsäure verwandelt oder es ist der
t eine kleine Menge des wirklichen Chlorides der
re beigemengt, von dem dann diese Reaction herrührt.
len des Chlorides in die Zersetzungsproducte des Chlor-
lgases und in Amylen kann nicht auffallen, seitdem Wurtz
myljodür isomere jodwasserstoffsaure Amylen $JH,C_5H_{10}$
rte."

Auftreten der organischen Säure, deren Identität
insäure wohl kaum zu bezweifeln ist, lässt es einiger-
hrscheinlich machen, dass durch Addition von JH an
uch Jodamyl oder doch aus dem jodwasserstoffsauren
ter Umständen auch Amylalkohol entstehen kann."

*Aethylen und Chlorkohlenoxyd.* Verf. leitete trocknes Aethlengas in der Weise in eine mit Chlorkohlenoxydgas gefüllte Flsche, dass es in dem Maasse eintreten konnte als eine Condenstion mit dem Chlorkohlenoxydgas stattfand. Die Verbindung vozieht sich im Sonnenlicht und, wiewohl langsam, auch im hellTageslicht. Das Product bildet an den Wänden der Flasche farlose Tröpfchen.

„Die mannigfachen Schwierigkeiten in der Ausführung dieseVersuchs verhinderten die Darstellung des Productes in einer zAnalyse genügenden Menge. Es wurde daher mit Wasser behadelt, worin es sich sehr leicht unter Bildung von Salzsäure zeiner organischen Säure auflöst [1].“

Beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Silber ehielt Verf. eine grosse Menge Chlorsilber und ein Silbersalz, dschon in gelinder Wärme Chlorsilber und metallisches Silber aschied und bei der Destillation ein deutlich sauer reagirendes Dstillat liefert, Eigenschaften die dem von Ulrich [2]) beschriebenchlorpropionsauren Silber zukommen.

Verf. stellte das Baryumsalz der Säure dar. Die Säure wurmit kohlensaurem Baryt gesättigt, das Chlorbaryum mit Alkohgefällt und die Lösung im Vacuum verdampft; „der eben so vlig getrocknete noch Chlorbayum haltende Rückstand wurde d*Analyse* unterworfen.“

„Ein Theil desselben wurde in Wasser gelöst, mit Silbernitrat das devorhandenen Chlorbaryum entsprechende Chlor ausgefällt. das Filtrat abnach Uebersättigen mit Barytwasser wiederholt in der Wärme verdampund darauf aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung das der chlhaltigen organischen Säure entsprechende Chlorsilber gewonnen. Ein aderer Theil wurde mit chromsaurem Blei verbrannt. 0,3828 grm. Substgaben 0,3045 Chlorsilber und 0,0186 Silber; nach Digestion mit Barythydnoch 0,0889 Chlorsilber und 0,0235 Silber. Die Substanz enthielt 78,8 PrChlorbaryum und 21,2 Proc. des organischen Barytsalzes. Die zweite Megefundenen Chlors würde 22,2 Proc. chlorpropionsaurem Baryum entspreche0,2589 grm. Substanz, welche 0,569 des organischen Salzes enthalten, gben 0, 0421 Kohensäure und 0,0132 Wasser.

1) „Ohne Bildung von Aethylen and Kohlensäure.“

2) Ann. Chem. Pharm. CIX. 270. d. R.

| | Gefunden | Berechnet nach der Formel $C_3H_4ClBaO_3$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 20,20 | 20,57 |
| Wasserstoff | 2,58 | 2,28 |
| Chlor | 20,18 | 20,00 |
| Baryum | — | 38,88 |
| Sauerstoff | — | 18,27 |
| | | 100,00." |

)ie Säure hat also die Zusammensetzung der Monochlorpro-
re. Um ihre Identitat damit zu prüfen wurde ein Theil
ähnten Baryumsalzes mit Barytwasser so lange erhitzt, bis
hlor als Chlorbaryum ausgeschieden war, die durch Kohlen-
rom überschüssigen Barythydrat befreite Flüssigkeit mit
nk versetzt und die Krystallform des beim Verdampfen der
keit krystallisirenden Zinksalzes mikroskopisch untersucht.
e zeigt vollkommen die charakteristischen Formen des
aren Zinkoxyds, ist aber in Wasser leicht löslich, welcher
d darauf hindeutet, dass das Salz nicht das der gewöhnli-
ilchsäure, sondern der Milchsäure aus Fleisch ist [1])."

)urch Addition von Chlorkohlenoxydgas und Aethylen ent-
lso Chlorlactyl:

$$Cl_2CO + C_2H_4 = C_3H_4OCl_2$$

i durch Verdünnen mit Wasser in Salzsäure und Monochlor-
säure zerlegt wird."

Vahrscheinlich lässt sich die beschriebene Reaction benutzen,
noch fehlenden Glieder der homologen Reihe der Milch-
larzustellen, sowie in anderen ähnlichen Fällen. Ihre Aus-
; wird leider durch die unangenehme, zeitraubende Darstel-
m Chlorkohlenoxydgas erschwert."

chliesslich erlaube ich mir, Herrn Professor Carius für die
ihme und werthvolle Hülfe, welche er mir bei vorliegender
zu Theil werden liess, auf das beste zu danken."

[1]) In dem Octoberheft der Annalen theilt Wislicenus Bd. CXXVIII. (diese Zeitschr. VI. 577.) die von ihm gefundene Thatsache mit, s Aethylidencyanhydrat gewöhnliche, aus Aethylencyanhydrat dage-ischmilchsäure gewonnen werden kann, wodurch die oben ausgespro-ermuthung bestätigt wird."

## Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

Ich muss leider bekennen, dass ich die vorstehende Abhandlung nicht ganz verstanden habe und desshalb genöthigt war, Vieles mit den eigenen Worten des Verf. wiederzugeben.

Zunächst kann ich mir nicht gut denken, wie ein Chlorür von der Zusammensetzung $C_6H_{10}OCl_2$. einen Siedepunkt zwischen und 100° haben kann und wie es möglich ist, dass dasselbe, wenn ihm, wie Verf. meint, nur kleine Mengen von Amylenchlorür [1] beigemengt sind, eine solche Resistenz gegen die Einwirkung von Wasser zeigt, dass es nach mehrtägigem Stehen und öfterem Schütteln damit nicht die geringste Zersetzung erleidet. Wenn ich dies berücksichtige, so ist es mir ferner nicht klar, wie dieses Chlorür nachher bei der Behandlung mit Barythydrat doch noch eine Säure liefert von den Eigenschaften der Leucinsäure.

Verf. konnte selbst bei Anwendung grösserer Mengen des Chlorürs nicht soviel Leucinsäure bekommen, als zur Analyse nöthig war. Hätte das nicht gelingen müssen bei öfterer Anwendung von kleinen Mengen, wenn man annehmen will, dass wie Verf. glaubt, das Chlorür sich theilweise wieder zersetzt in Amylen und die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenoxyds? Dies Zerfallen vergleicht Verf mit dem leichten Zerfallen des Amyljodhydrats von Wurtz. Ob dieser Vergleich ganz richtig ist, will ich nicht entscheiden, doch scheinen unsere Erfahrungen nicht ganz damit zu stimmen wie z. B. das Verhalten der Cyanüre der Alkoholradicale im Vergleich mit den Jodüren darzuthun scheint. Wenn sich einmal Kohlenstoff mit Kohlenstoff verbunden hat, so scheinen schon kräftige Einflüsse nöthig zu sein um sie wieder zu trennen.

Einmal erklärt es Verf. für unzweifelhaft, dass die beschriebene Flüssigkeit mit dem Chloride der Leucinsäure isomer sei

---

1) War hier nicht eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung indicirt? Diese hätte sicherlich Aufschluss gegeben über die Mengen von $C_6H_{10}OCl_2$ und hätte vielleicht! auch gezeigt, dass Amylenchlorhydrat in dem Gemisch vorhanden war.

inige Zeilen weiter spricht er aber die Vermuthung aus, dass
s Auftreten der organischen Säure, deren Identität mit
ernsteinsäure wohl kaum zu bezweifeln sei, es einigermassen
ahrscheinlich mache, dass durch Addition von Jodwasserstoff an
nylen auch Jodamyl oder doch aus dem Amylenjodhydrat unter
mständen auch Amylalkohol entstehen könne. Verf. scheint
ernach zu denken, dass aus 2 isomeren Chlorüren oder Jodüren
entische Hydrate gebildet werden können. Diese Möglichkeit
ill ich nicht abstreiten, aber ich meine, es müssten sicherere Be-
eise vorliegen, ehe man sie schliesst.

Die Verbindung des Chlorkohlenoxydgases mit Aethylen, welche
erf. für Chlorlactyl (ob isomer oder identisch mit dem von Wurtz,
gt er nicht) erklärt, wurde nicht analysirt, sondern gleich mit
Wasser zersetzt. Es bildete sich so Chlorpropionsäure, die mit
ilber ein Salz lieferte, das die Eigenschaften des von Ulrich
eschriebenen chlorpropionsauren Silbers hatte. Wenn nun die
araus entstandene Hydroxypropionsäure nicht die gewöhnliche,
ondern die Fleischmilchsäure war, so sollte man erwarten, dass
ie Chlorpropionsäure auch nur isomer mit der Chlorpropionsäure
on Ulrich gewesen ist, wenn nicht, umgekehrt wie oben, ange-
ommen werden soll, dass eine und dieselbe Substanz unter über-
instimmenden Einflüssen zwei isomere Derivate zu liefern im
tande ist. Das Zinksalz der erhaltenen Säure zeigte nach der
ngabe des Verf. vollkommen die charakteristischen Formen des
ilchsauren Zinks, war aber in Wasser leicht löslich und des-
alb fleischmilchsaures Zink. Es war mir neu, dass das gewöhn-
ch- und das fleischmilchsaure Zink gleiche Krystallform haben, wie-
ohl sie mit verschiedenen Mengen Krystallwasser krystallisiren.

Bei der Beschreibung der Analyse des chlorpropionsauren Ba-
rts habe ich eine mir ebenfalls neue Thatsache gefunden, dass näm-
ch das krystallisirte Chlorbaryum schon im Vacuum sein Kry-
allwasser vollständig verliert. Da diese Thatsache nirgends in
en Büchern angegeben ist, so hätte Verf. wohl gethan sie beson-
ers zu betonen, da sie bezüglich der Resultate seiner Analyse
ine wichtige Rolle spielt.

In der Schlussbemerkung, dass wahrscheinlich die beschriebene Reaction benutzt werden könne, die noch fehlenden Glieder der homologen Reihe der „Milchsäure" darzustellen, müsste es wohl heissen der „Fleischmilchsäure", doch scheint das wenig Hoffnung vorhanden zu sein, wenn man den Erfolg bei der Darstellung der Leucinsäure berücksichtigt. *E.*

*Dr. Th. Poensgen.* **Ueber Cyancarbamid und Dicyansäure.**

Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 339.

*Cyanharnstoff.*

*Darstellung.* Verf. wägt die dem Harnstoff entsprechende Menge Jod (auf 30 grm. Harnstoff 125 grm. Jod) [1]) ab und trägt sie in soviel zerstossenes mit Wasser angerührtes Cyankalium ein dass die Farbe des Jods gerade verschwindet [2]), schüttelt die weisse Masse mit Aether, zieht mit einem Heber die wässrige Jodkaliumlösung heraus und behandelt sie nochmals mit Aether.

Die so erhaltene ätherische Jodcyanlösung giesst er in einen runden Kolben über den Harnstoff, destillirt den Aether ab und erwärmt im Wallrathbade ungefähr 2 Tage lang bei 140 bis 150°. Nach vollendeter Einwirkung bringt er den Inhalt des Kolbens mit warmem Wasser in ein grosses Becherglas, decantirt und entfernt den Rest des Jods durch eine Lösung von Schwefligsäure oder unterschwefligsaurem Natron.

Aus 30 grm. Harnstoff wurden nur 5 bis 6 grm. Cyanharnstoff erhalten.

Erhebliche Gasentwicklung fand bei der Reaction nicht statt, in der decantirten Flüssigkeit wurde ein grosser Gehalt an Jodammonium nachgewiesen.

Der Cyanharnstoff werde nach dem beschriebenen Verfahren rein erhalten.

---

1) Bei grösseren Mengen sei die an und für sich unverhältnissmässig kleine Ausbeute an Cyanharnstoff in Folge der Zersetzung von Harnstoff und Verflüchtigung von Jodcyan noch geringer, letztere könne man einiger massen dadurch vermeiden, dass man das sublimirte Jodcyan durch Bewegen des Kolbens mit der geschmolzenen Masse herunterspüle.

2) Bei grösserem Ueberschuss trete nach kurzem Stehen, wie Verf. meint wohl durch eine Verunreinigung des käuflichen Cyankaliums unter starker Erwärmung eine Zersetzung des Jodcyans ein

*Eigenschaften.* Ein sehr voluminöses, hellgelbes in Wasser st unlösliches amorphes Pulver Mit Wasser in zugeschmolze-m Rohr erhitzt wird es nicht verändert, in concentrirten Säuren es leicht löslich und scheidet sich daraus selbst nach dem Ko-en damit beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. concentrirten Alkalilösungen ist es ebenfalls leicht löslich, zer-zt sich aber damit ebenso wie mit kohlensauren Alkalien beim wärmen unter Entwicklung von Kohlensäure und Ammoniak.

Durch Essigsäure wird es aus der kalten Lösung in kohlen-urem Natron unverändert wieder abgeschieden.

*Analyse.* Bei Anwendung von 0,2706 grm. Substanz für die hlen- und Wasserstoffbestimmung und von 0,2049 grm. für die ckstoffbestimmung nach Volum wurden folgende Zahlen erhalten:

| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Stickstoff |
|---|---|---|---|
| gefunden | 28,2 | 3,7 | 48,4 [1]) |
| berechnet | 28,23 | 3,53 | 49,41 |

für die Formel: $C_2H_3ON_3$.

In hoher Temperatur zeige der Cyanharnstoff eine grosse Be-ändigkeit, in der Glühhitze sublimire er und sogar im Verbren-ngsrohr gehe, wenn man nicht die grösste Vorsicht anwende, leicht i kleiner Theil scheinbar unzersetzt über die glühende Schicht Kupferoxyd und man erhalte dadurch unrichtige Resultate bei r Analyse.

Beim Erhitzen des Cyanharnstoffs mit Barythydrat und etwas asser im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° bilde sich ein rytsalz, dessen Zusammensetzung der Formel $C_2N_2HBaO_2 + aq$ tspreche.

„Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

In 0,4716 grm. der bei 100° getrockneten Substanz wurden 0218 grm. $SiO_2$ und 0,3175 grm. $BaO,SO_3$ gefunden.

0,2569 grm derselben Substanz entsprachen nach Abzug der rin enthaltenen $SiO_2$ = 0,0114 grm. einem Gewicht von 0,2455

1) Verf. sagt, dass durch ein Versehen, das zu spät bemerkt worden, bei berfüllen des Gases etwas Kalilauge in das Eudiometer gekommen, deren nsion als solche von Wasserdampf in Rechnung gebracht worden sei, so sse die Procentmenge Stickstoff hätte zu gering gefunden werden müssen.

grm. Diese lieferten 0,1327 grm. Kohlensäure und 0,0465 grm. Wasser.

Aus (0,3129 grm. — 0,0144 grm. $SiO_2$ =) 0,2985 grm. wurden 0,7250 grm. $PtCl_2NH_4Cl$ erhalten.

| Berechnet nach der Formel | | | | Gefunden |
|---|---|---|---|---|
| | $C_2N_2HBaO_2$ + aq. | | | |
| $C_2$ | 24 | C | 14,77 | 15,1 |
| $N_2$ | 28 | N | 17,23 | 15,2 |
| H | 1 | H | 1,23 | 2,1 |
| Ba | 68,5 | Ba | 42,15 | 41,5 [1]) |
| $O_2$ | 32 | O | 24,62 | — |
| HO | 9 | | | |
| | 162,5 | | | |

„Das Salz war verunreinigt durch die aus der Glasröhre aufgenommene $SiO_2$ und es war nicht genug davon dargestellt, um eine Reinigung damit vornehmen zu können."

*Dicyansäure.*

*Darstellung.* Verf. suspendirt Cyanharnstoff in etwa dem 10fachen Volum Wasser in einem auf dem Wasserbad erwärmten Kolben und leitet Salpetrigsäure ein, bis alles gelbe Pulver verschwunden und die heftige Gasentwicklung nachgelassen hat. Die klare grünlichgelbe Lösung dampft er zur Trockne ein, löst den Rückstand in Wasser und lässt auf dem Wasserbade langsam erkalten.

Es wurden so seidenglänzende meist hellgelb gefärbte, seltener farblose rhomboëderartige Krystalle des monoklinometrischen Systems erhalten. Aus nicht zu sehr concentrirten Lösungen schieden sich nach 1 bis 2 Tagen einzelne ausgebildete Krystalle aus, die fast wie Rhomboëder aussahen, sie wurden von Prof. Carius gemessen. Die *Analyse* der Krystalle ergab die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3\text{ aq.}$$

Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

1) Man hätte erwarten sollen, dass der Baryumgehalt zu hoch gefunden werde, da doch die Kieselsäure gewiss als Barytsalz vorhanden war und die Säure allein in Abzug gebracht wurde. *E.*

*Eigenschaften.* In kaltem Wasser schwer, in warmem bedeutend leichter löslich. Die ziemlich harten Krystalle verwittern an trockner Luft nach 1 bis 2 Stunden vollständig, man muss sie daher in feuchtem Glase aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser verlieren sie ebenfalls ihr Krystallwasser.

In Sauerstoffsäuren sehr leicht unverändert löslich, aus stark salpetersaurer Lösung krystallisirt sie in langen Säulen (wasserfrei?) In Wasserstoffsäuren scheint sie verändert zu werden.. Beim Befeuchten mit Chlorwasserstoff nimmt sie eine grünliche Farbe an und aus der mit Wasser verdünnten Lösung krystallisirte beim Eindampfen eine grüne flittrige Masse aus, die beim Kochen weiss wird. Die Verbindung ist noch nicht untersucht

Durch Alkalien wird die Dicyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Beim Erhitzen gehe sie ungefähr bei derselben Temperatur wie die Cyanursäure in Cyansäure über, die in einer Kältemischung aufgefangen wurde und beim Herausnehmen rasch in Cyamelid überging.

Die Dicyansäure sei eine zweibasische Säure, die wie die Cyanursäure mit den Alkalien und alkalischen Erden keine neutralen Salze zu bilden scheine. Die Alkalisalze in Wasser leicht löslich, Ammoniaksalz krystallinisch, bildet sich beim Auflösen der Säure in Ammoniakwasser und verliert beim Erwärmen Ammoniak.

Untersucht wurden das *Barytsalz* $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\HBa\end{matrix}\right\}\Theta_2$ + aq es enthalte 1 Aeq. Krystallwasser, das bei 100° nicht fortgehe [1]). Verf. hält es für unzweifelhaft, dass das durch Einwirkung von Barythydrat auf Cyanharnstoff entstandene Salz (s oben) mit diesem identisch ist.

Das saure *Silbersalz* $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\HAg\end{matrix}\right\}\Theta_2$

und das neutrale $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

---

1) Dieses Wasser scheint chemisch gebunden zu sein ähnlich, wie in dem diglycolaminsauren Barytsalz von Heintz vgl. diese Zeitschr. XII. 52 E.

Das dicyansaure *Aethyl* wurde aus dem neutralen Silbersalz mit Jodäthyl als ein dickflüssiger Aether von eigenthümlichem Geruch erhalten, aber noch nicht analysirt und untersucht.

---

## Aus dem technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums [1]).

Von Prof. *Bolley*.

**Ueber die Zusammensetzung der beiden rothen Krapp Pigmente, ihre Stellung zur Naphtylreihe, und die Versuche, das eine derselben in das andere umzuwandeln.**

Meines Wissens sind für das Alizarin und das Purpurin die von Wolff und Strecker in Folge ihrer vortrefflichen Untersuchung [2]) aufgestellten Formeln gegenwärtig allgemein angenommen.

Das Alizarin, $C_{20}H_6O_6$, dessen Zusammensetzung am genauesten einerseits von E. Schunk [3]), andererseits von Debus [4]) untersucht wurde, erhielt von ersterem die Formel $C_{14}H_5O_4$, von letzterm $C_{30}H_{10}O_9$. Die Veränderung, die Wolff und Strecker an derselben vornahmen und gegen welche sich Schunk [5]) später ausdrücklich verwahrt hat, ist eine doppelte. Einmal wurde das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff als der gleichen Atomzahl beider entsprechend angenommen, das Alizarin also damit in die Gruppe der sogenannten Kohlenstoffhydrate versetzt. Man muss, den stricten Maasstab der Analysen anlegend und theoretische Erwägungen bei Seite lassend sich veranlasst finden, der Meinung der beiden Chemiker beizutreten, die das Alizarin sehr gewissenhaft und genau untersucht haben und darin eine höhere Zahl Wasserstoffatome als Sauerstoffatome annehmen.

---

1) Als Separatabdruck aus Schweiz. Pol. Zeitschr. vom Verf. eingesandt.

2) Ann. Chem. Pharm. LXXV. 1.

3) ibid. LXVI 174.

4) ibid. LXVI 356.

5) ibid. LXXXI 336.

Das Mittel dreier Analysen

| von Schunk | von Debus | während die Berechnung von Wolff und Strecker ergiebt: |
|---|---|---|
| C = 69,12 | 68,97 | $C_{20}$ = 68,96 |
| H = 4,01 | 3,79 | $H_6$ = 3,45 |
| O = 26,86 | 27,23 | $O_6$ = 27,59 |

r Wasserstoffüberschuss bei Schunk beträgt 0,56 und bei De-s 0,34% über den berechneten. Um zu dem gefundenen Was-stoff die zur Wasserbildung nöthige Sauerstoffmenge zu haben, ürfte es bei Schunk 32,08, bei Debus 30,32%. Die Diffe-zen sind also ziemlich gross. Wolff und Strecker haben ch eine Elementaranalyse des Alizarins nur dessen Kohlenstoff-alt zu 68,4% bestimmt, ihr Resultat ist daher für die vorlie-de Frage nicht verwerthbar

Wir wollen unterlassen hier in diese Frage weiter einzutre-; anten wird jedoch diesen Verhältnissen nähere Betrachtung wenden sein.

Die andere Veränderung an den Formeln ist die Annahme 20 Kohlenstoffatomen. Das Hauptmotiv hierzu lieferte offen-die von Laurent und Gerhardt dann von Wolff und recker selbst mit grösserer Bestimmtheit gewonnene Erkennt-der Identität der von Schunk entdeckten Alizarinsäure und Phtalsäure. Aus der Analyse einiger salzartigen Alizarinver-lungen könnte diese Annahme in überzeugender Weise nicht eleitet werden, keine einzige dieser Verbindungen enthält 20 . Kohlenstoff auf 1 Aeq. Basis.

Die interessante von Strecker dargethane Beziehung zwischen arin und Chlornaphtalinsäure $C_{20}H_6O_6$ und $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right.O_6$ kann als ssibilitätsgrund für die Richtigkeit der für das erstere ange-mmenen Formel nicht unterschätzt werden, obschon man seit der ntniss der Eigenschaften des von Roussin [1]) dargestellten enannten Naphtizarins ($C_{18}H_4O_4$), also eines Körpers von stark reichender Zusammensetzung von der des Alizarins, auf gewisse hnlichkeiten der Reactionen kein zu grosses Gewicht mehr le-n darf.

1) Diese Zeitschr. V, 383. D. R.

Hauptsächlich darum also, weil Alizarin mit Salpetersäure Phtalsäure liefert, was sonst nur Naphtalin und einige seiner Derivate thun, ist die Formel dieses Pigmentes jenen der Naphtylreihe angepasst worden.

Neben Phtalsäure aber, so geht aus Schunks Angaben hervor, der reines Alizarin der Wirkung der Salpetersäure unterwarf, während Laurent und Gerhardt sie nur auf Garancine einwirken liessen, bildet sich Oxalsäure.

Strecker drückt den Vorgang durch das Schema aus

$$\underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + 2HO + O_8 = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

Das Purpurin, dessen Zusammensetzung nach Debus im Mittel von 3 Analysen C = 66,40 H = 3,86 ist und das die Formel $C_{18}H_6O_6$ erhielt, liefert nach Wolff und Strecker durch Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Phtalsäure und Oxalsäure. Die Bildung dieser beiden Säuren wird von den genannten Chemikern auf das Schema

$$\underbrace{C_{18}H_6O_6}_{\text{Purpurin}} + HO + O_5 = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{C_2HO_4}_{\text{Oxalsäure}}$$

zurückgeführt.

Es will mir scheinen, dass, so lange sich nicht eine absolute Nothwendigkeit von anderer Seite erweist, die Zahl der Kohlenstoffatome auf 18 zu setzen, ein Widerspruch darin liegt für das Alizarin, das Phtalsäure liefert, und weil es Phtalsäure liefert, den Kohlenstoffgehalt zu 20 Aeq., gleich dem des Naphtalins anzunehmen, für das Purpurin aber, das ebenfalls Phtalsäure liefert, eine Formel mit 18 Aeq. Kohlenstoff aufzustellen.

Es schien mir als der zunächst vorgezeichnete Weg, Licht über diese Frage zu gewinnen, der, dass man die Richtigkeit obiger Schemata prüfe, nach welchen aus einem Aequivalent Alizarin (274) 2 Aeq. Oxalsäure, aus einem Aeq. Purpurin (262) aber nur 1 Aeq. Oxalsäure sich bilden müsste. Es würden so vom Alizarin $^4/_{20}$ des Kohlenstoffgehaltes = 20%, vom Purpurin $^2/_{18}$ = 11,11% des Gesammtkohlenstoffgehaltes in die Kleesäurebildung eingehen.

Zu diesem Behufe wurden mehrere Gramme reinen Alizarins und Purpurins dargestellt, wozu als das geeignetste Material das

genannte grüne Alizarin (Alizarine verte) und Purpurin des Han-
ls erschienen, die nach der Methode von E. Kopp bereitet wa-
. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Auskrystalli-
n wurden Producte gewonnen, die zur Untersuchung erst dann
wendet wurden, nachdem man sich durch das bekannte Verhal-
gegen Alaunlösung, gegen Alkalien und alkalische Erden über-
gt hatte, dass keine Beimischungen des einen Pigmentes im
ern im Spiele waren. Ich werde bei anderm Anlasse die nö-
en Vorsichtmassregeln beim Reinigungsverfahren der sehr schät-
werthen Kopp'schen für die directe Anwendung in der Fär
i bestimmten Präparate besprechen.

Bei wiederholten Oxydationsversuchen mit diesen Substanzen
zeugte ich mich, dass es sehr wesentlich ist, nur verdünnte
petersäure von 1,2 spec. Gew und eine 100° nicht erreichende
nperatur anzuwenden. Bei Unterlassen dieser Vorsicht findet
heftige Kohlensäurebildung und entsprechende Verminderung
Oxalsäure statt. Die Präparate wurden in beinahe gleicher
ntität, nachdem sie gleich lang in einer Temperatur von 100° C.
Luftbad gestanden, abgewogen, in Kölbchen gebracht und
ie auf demselben Wasserbade mit gleichen gemessenen Men-
Salpetersäure von angegebener Stärke, gleich lang erwärmt
mit möglichter Sorgfalt alle Einwirkungen für beide gleichge-
ten, um Resultate zu erhalten, die mit Recht und Fug mit ein-
ler verglichen werden dürfen. Es wurde eine kleine gemessene
nge Salpetersäure zugegeben und nach einigen Stunden abge-
sen, neue in gleicher Menge hinzugesetzt und wieder abge-
sen u. s. f. etwa 6 Mal. Diess lässt sich sehr leicht und ohne
rlust an noch unzersetztem Farbstoff bewerkstelligen, weil beide,
wohl Alizarin als Purpurin zusammenklebende Massen in der
issigkeit bilden, und es geschah desswegen, um die gebildete
Lösung befindliche Kleesäure vor weiterer Oxydation zu Koh-
säure zu bewahren Die abgegossenen Flüssigkeiten wurden
it Ammoniak reichlich gesättigt, etwas Essigsäure zuerst und
nn Lösung von essigsaurem Kalk zugesetzt und die Kleesäure
fällt. Essigsäure ist darum nöthig, damit der etwa gebildete in
asser schwer lösliche phtalsaure Kalk in Lösung bleibe. Der
alsaure Kalk wurde unter der gebräuchlichen Vorsicht ge-

sammelt und durch Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt, da aus der Oxalsäuregehalt berechnet.

Es lieferte auf diesem Wege

0gr,847 Alizarin 0gr,1195 kohlensauren Kalk.

0gr,839 Purpurin 0gr,113 kohlensauren Kalk.

Nimmt man den Kohlenstoffgehalt des Alizarins *a* zu 69% an, was dem Mittel der Analysen von Schunk und Debus ganz nahe entspricht, so enthalten 0gr,847 Alizarin 0gr,5844 Kohlenstoff oder wenn man *b*, dessen Kohlenstoffgehalt nach Wolff und Strecker zu 68,4% annimmt, so kommen auf 0gr,847 Alizarin 0,5793 Kohlenstoff. Es entspricht aber 0gr,1195 kohlensaurer Kalk (100 : 24) 0gr,02868 Kohlenstoff und dieser verhält sich zum Gesammtkohlenstoffgehalt.

nach *a* 0,5844 : 0,02868 = 100 : 4,90 } Mittel 4,93%
nach *b* 0,5793 : 0,2868 = 100 : 4,96 }

Berechnet man ferner den Kohlenstoffgehalt des Purpurins *a* nach den unten anzuführenden Analysen zu 68%, so enthält die in Arbeit genommene Menge von 0gr,839 an Kohlenstoff 0gr,5621 oder wird *b*, nach Debus der Kohlenstoffgehalt, zu 66,4% genommen, so entspricht 0gr,839 Purpurin 0gr,5575 Kohlenstoff.

Der mit Purpurin erhaltene kohlensaure Kalk 0gr,113 entspricht 0gr,0271 Kohlenstoff, und dieser verhält sich zum ganzen Kohlenstoff im Purpurin

nach *a* 0,5621 : 0,0271 = 100 : 4,81 } Mittel 4,83%
nach *b* 0,5575 : 0,0271 = 100 : 4,85 }

Diese Zahlen, wenn auch bei weitem nicht dem Kohlenstoff entsprechend, der nach den Wolff-Strecker'schen Schematen sich aus Alizarin und Purpurin in Kleesäure umwandeln müsste, lassen immerhin die Annahme nicht aufkommen, dass die aus Alizarin und Purpurin in Kleesäure umgewandelten Kohlenstoffmengen sich wie 20 : 11,11 verhalten, es muss vielmehr bei der unbedeutenden Differenz von 4,93 und 4,83 angenommen werden, dass beide Pigmente gleichviel Kleesäure liefern, und dieses Resultat ist das zu einer Verwerthung berechtigte.

Was die geringe, in beiden Fällen hinter dem theoretischen Resultat zurückbleibende Menge der Oxalsäure betrifft, so verdient hier die Bemerkung einen Platz, dass bei der Fabrikation dieser

ms Zucker und Salpetersäure unter Anwendung aller Vor-
n Gewicht kaum mehr krystallisirte Oxalsäure erhalten wird,
ker angewendet wurde, was so viel heisst, dass weniger
Hälfte des Kohlenstoffgehaltes des Zuckers zu Kleesäure,
t aber zu Kohlensäure werde.

iden wir die Kohlenstoffprocente, die aus beiden Pigmen-
ie. Oxalsäure übergegangen sind, auf 5% ab, so wären von
equivalenten Kohlenstoff 1 Aeq. Kleesäure geworden, 16
tten Phtalsäure oder neben ihr Producte gebildet, wie sie
Oxydation des Naphtalins durch Salpetersäure hervorgehen,
Kohlenstoffäquivalente wären als Kohlensäure entwichen.

n käme auf diesem Wege zu dem Schluss, dass in dem
ı ebensoviel Kohlenstoffatome anzunehmen sind, als in dem

nden wir uns nun zu der Frage: Was hat gehindert, für
. des Purpurins ebenfalls 20 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen?
ist lediglich der Zwang, der aus den Resultaten der Ana-
on Debus hervorgeht. Es verhielt sich nach denselben
ilenstoff zum Wasserstoff und Sauerstoff = 3 : 1; Debus
lie Formel $C_{15}H_5O_5$ ab, die von Strecker in $C_{18}H_6O_6$
ndelt wurde.

n hat in neuerer Zeit an mehreren Pflanzenfarbstoffen, die
die Reihe der Kohlehydrate gehören, die Wahrnehmung
, dass sie erst nach lange fortgesetztem Verweilen in einer
atur zwischen 110 und 120° C. vollständig entwässert wer-
nen. Ich habe desshalb reines Purpurin längere Zeit bei
emperatur über 110° C. im Luftbade getrocknet und er-
urch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas fol-
Resultate:

ł Purpurin lieferten 1,107 Kohlensäure und 0,142 Wasser.
Purpurin lieferten 0,997 Kohlensäure und 0,130 Wasser.
iess beträgt auf 100 Substanz:

| | I. | II. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| C = | 67,97 | 68,11 | 68,01 |
| H = | 3,55 | 3,62 | 3,58 |

ill man den Kohlenstoff zu 20 Aequivalenten annehmen, so
: er sich zu dem mittleren procentischen Wasserstoffgehalt,

wie 20 : 6,49 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff stehen mit hinreichender Genauigkeit in dem gleichen Verhältniss zu einander w. im Wasser.

Die Formel $C_{20}H_6O_6$ fordert C = 68,96 und H = 3,45.
Die Formel $C_{18}H_6O_6$ „ C = 66,67 und H = 3,70.

Darf es sich nur um diese beiden Formeln handeln, so ist unbedingt die erste vorzuziehen, obschon sie beinahe 1% mehr Kohlenstoff fordert, als der gefundene beträgt. Die letztere, welche weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff verlangt als ich fand, passt nicht. Es ist eine einzige Purpurinverbindung, der Bleilack von Debus untersucht worden: sie enthält 15 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Bleioxyd, kann also ebenso leicht oder ebenso schwer auf 20 C als auf 18 C umgeschrieben werden. Nach Debus ist das Aequivalentverhältniss von Farbstoff zu Bleioxyd 1 : 1, nach Strecker 5 : 6 und nach der eben ausgesprochenen Meinung 3 : 4.

Wir gelangten also auf diese Weise zu dem Resultat, dass Alizarin und Purpurin die gleiche Zusammensetzung hätten und als isomere Körper verzeichnet werden müssten.

Ich gestehe, dass ich dieser Meinung nicht gern beitrete. Kommen wir nochmals auf die Formel des Alizarins nach Strecker zurück, so klebt offenbar ausser dem oben schon gesagten das Missliche an ihr, dass die Analysen von Schunk und die von Debus grösseren Kohlenstoffgehalt ergeben, als sie verlangt. Es lassen sich die analytischen Resultate daher nur unter der Annahme mit ihr vereinigen, dass die Substanz mit einer kleinen Menge eines kohlenstoffreicheren Körpers verunreinigt war. Die Kohlenstoffbestimmung, die Wolff und Strecker gemacht haben (68,4%), hebt uns über diesen Uebelstand hinweg.

Alle diese Erwägungen zusammengefasst, halte ich es für die wahrscheinlichste Auslegung der Versuche, wenn man glaubt an $C_{20}$ halten zu müssen, dass das Alizarin anzusehen sei als $C_{20}H_7O_6$.

Es verlangt diese Formel C = 68,57% H = 4,00%.

Genauer aber schliesst sich an die Analyse an:
$C_{40}H_{13}O_{12}$, eine Formel, die entspricht C = 68,76 H = 3,69.

In letzterm Falle verhielte sich Alizarin zu Purpurin, wie das Indigweiss zu Indigblau, d. h., es würde zu 2 Aequivalenten Purpurin 1 Wasserstoff hinzutreten, um Alizarin zu bilden [1]).

Dem Vorangehenden habe ich noch hinzuzufügen, dass ich ach manchen Bemühungen davon abstand, die Menge der gebilsten Phtalsäure, zu bestimmen. Es bildet sich nämlich diese nicht lein, sondern ein gelblicher Körper neben ihr, der wohl zu den hirten Naphtylverbindungen gehört, in weingeistiger Lösung durch satz von Alkalien eine rothe Flüssigkeit bildet, die sich beim sehen bräunt. Man erhält das Gemenge der Phtalsäure mit diem Körper, wenn man, auf die Verminderung der Oxalsäure durch ncentriren der salpetersauren Lösungen nicht achtend, bis zur 'rockne verdampft und mit kaltem Wasser die Oxalsäure ausmacht. Wird dieses Gemenge in Ammoniak gelöst, zur Trockne rdampft und der Sublimation unterworfen, so erhält man, zum weise der Gegenwart der Phtalsäure, Phtalimid.

Es wurde, wenn auch mehr andeutungsweise als in exacter orm, die Verwandlungsmöglichkeit des Alizarins in Purpurin, und ngekehrt die des Purpurins in Alizarin angegeben.

Wolff und Strecker sagen z. B.: „Wenn man in Wasser zertheiltes Alizarin mit Chlorgas behandelt, so bemerkt man n Aeussern keine wesentliche Veränderung; auf Zusatz von Kali rhält man dagegen nach Entfernung des überschüssigen Chlors eine blau gefärbte Lösung, sondern eine hochrothe, ähnlich der les Purpurins; und mit Baryt entsteht ein purpurrother Niederchlag. Diesen flüchtigen Versuchen zufolge scheint die Ueberführung von Alizarin in Purpurin durch Oxydationsmittel unausführbar." Ich habe Alizarin, in Wasser durch Kochen gelöst, einem Chlorstrome ausgesetzt. Die Lösung entfärbte sich durch Wiederausscheidung des Alizarins; diess wurde öfter mit dem Chlorwasser geschüttelt, lieferte aber auch, nach lange fortgesetztem inleiten von Chlor, mit Natronlauge versetzt und nach dem Vertreiben des Chlors eine Lösung mit dem das Alizarin charakterisi-

---

1) Schunks Formel $C_{14}H_5O_4$ bleibt allerdings der den analytischen Resultaten bestentsprechende Ausdruck.

renden blauen Schimmer und mit Baryt einen violetten Lack. weit ich zu beobachten Gelegenheit hatte, zeigte sich die Re tion des Alizarins, bis die letzten Spuren desselben durch Ch ganz zerstört waren.

Alkalische Alizarinlösung mit Chamäleonlösung, dann mit Sä säure versetzt, giebt einen braunen Niederschlag, aus welch nachdem er mit Wasser ausgewaschen worden, durch Alkohol nach der Menge des angewandten Chamäleons, eine farblose o rothgelb gefärbte Flüssigkeit gewonnen wurde, worin im ers Fall gar keine Farbenreaction, im letzteren durch Natronlauge des Alizarins erhalten wurde.

Ich war nicht im Stande, durch diese Oxydationsmittel ( Salpetersäure geht es auch nicht), das Alizarin in Purpurin um wandeln.

Wolff und Strecker schliessen ihre Abhandlungen mit se die Hauptresultate zusammenfassenden Sätzen, worunter auch vorkommt: „Alizarin geht bei der Gährung des Krapps in P purin über."

Dieser Ausspruch gründet sich mehr auf eine Vermuthu als auf ein directes Experiment. Zunächst muss bemerkt werd dass in jedem auch lange im Fass gelegenen ausgegohrenen Kr noch Alizarin gefunden wird. Ich habe aus Krappblumen (ein s ter als Wolffs und Streckers Untersuchung aufgetretenes, nen darum wohl nicht bekanntes durch Gährung des Krapps zeugtes Präparat) die Farbstoffe ausziehen lassen: auch darin fi sich viel Alizarin. Man könnte sagen, dass die Gährung unv ständig gewesen und ein Theil des Alizarins nicht von ihr betr fen wurde.

Auch habe ich reines Alizarin mit Wasser und, um die L lichkeit zu mehren, mit ganz wenig Weingeist in Lösung gebra etwas Traubenzucker und Hefe zugesetzt und es zur Gährung stellt. Nachdem es 8 Tage gegohren hatte, dampfte ich ein, mit Alkohol aus und erhielt eine Lösung, die alle Reactionen Alizarins gab.

Auch durch die für die sogenannten Spaltungen angewandt Mittel war ich nicht im Stande Alizarin in Purpurin zu verwande

Ich habe einerseits eine schwach mit Schwefelsäure versetzte weingeistige Alizarinlösung, anderseits eine alkalisch-weingeistige Alizarinlösung etwa 8 Tage auf einem Dampfbade erwärmt, und konnte nach dieser Zeit nichts entdecken, was auf Umwandlung des Alizarins in Purpurin schliessen liesse.

Obgleich ich meine Versuche über die Umwandlung nicht als solche betrachten möchte, welche diese Frage abschliessen, da sie vielleicht Variationen von besserem Erfolg zulassen, so muss ich mich dennoch einstweilen der Meinung hingeben, dass bei der Gährung des Krapps im Fasse, wie bei der künstlich eingeleiteten zur Krappblumenfabrikation und bei der Behandlung mit Säuren, der Garancinefabrikation, wie endlich wahrscheinlich bei der Fabrikation des in England so geheissenen Pincoffin's (durch Dämpfen), der wesentlichste Vorgang der Spaltung des Rubians (Schunk) oder der Ruberythrinsäure (Rochleder) und die gleichzeitige Bildung von Alizarin und Purpurin sei, nicht aber die theilweise Umwandlung von Alizarin in Purpurin.

Endlich was die von Schiel angegebene Umwandlung von Purpurin in Alizarin durch Sublimation betrifft, so muss ich dem Widerspruch Wolff's und Streckers beistimmen, dass reines Purpurin ein Sublimat giebt, welches sich durchaus wie unverändertes Purpurin verhält.

---

*Derselbe.* Der gelbe Farbstoff des Fisetholzes — Das Fisetholz, auch ungarisches Gelbholz oder junger Fustik genannt, ist das von Rinde und Splint befreite Kernholz des Perückensumach, Rhus cotinus, und kommt aus Dalmatien, Ungarn, Illyrien, Südtyrol, Spanien meist in kurzen knorrigen Knüppeln in den Handel. Seit Chevreul hat Niemand sich mit dem Farbstoff dieses nicht unwichtigen Farbmaterials befasst, es wurde in der Praxis in ähnlichem Sinne wie das Gelbholz (morus tinctoria) gebraucht, obschon man schon lange auf den Unterschied mehrerer Reactionen, welche die Abkochungen der beiden Holzarten liefern, aufmerksam wurde. Chevreul unterscheidet 1) einen gelben Farbstoff, den er Fisettin (auch Fisettinsäure) nannte, und beschreibt denselben als aus gelben krystallinischen Nadeln beste-

bend, 2) einen rothen Farbstoff, von welchem er aber unentschi den lässt, ob diess ein präexistirender Körper oder nur das ve änderte Fisettin sei.

Wird der Rückstand, welcher nach dem Abdampfen des wä serigen Extractes des Fisetholzes bleibt, mit starkem Weingeist be bandelt, bis dieser fast farblos abläuft, so bleibt eine Masse zu rück, die sich grösstentheils mit bräunlichrother Farbe in Wasser löst; sie enthält den rothen Farbstoff, auf dessen Untersuchung vorläufig nicht eingegangen wurde. Die weingeistige Lösung lie fert nach dem Concentriren, auf Zusatz von Wasser, eine gelbe Fällung von krystallinischem Aussehen. Es diente zur Darstellung dieses gelben Farbstoffs der blassgelbe Bodensatz, der sich in meh reren Flaschen käuflichen Fisetholzextractes, dessen Reinheit un zweifelhaft war, in einige Linien hoher Schichte gebildet hatte Herr Mylius aus Frankfurt a. M. sammelte diesen aus kleinen Nädelchen bestehenden Bodensatz auf Leinen und presste ihn, nach dem er einige Zeit mit kaltem Wasser gewaschen war, ab. Der Pressrückstand wurde mit Wasser zweimal ausgekocht und heiss filtrirt. Was sich nach dem Erkalten ausschied, wurde mit stark verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt und das beim Erkalten Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt und gut ausgewa schen, um von Salzsäure zu befreien.

Der Rückstand wurde aufs neue in heissem Weingeist aufge nommen, filtrirt, mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Es war am Boden der Schale ein blassgelber Niederschlag zu sehen, der aus feinen Nadeln bestand; da sich derselbe beim Trocknen in höherer Temperatur an den Rändern grünlich färbte, wurde e mehrmals in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt, bis diese Erscheinung sich in nur noch sehr unbedeutendem Masse zeigte Der Körper, der so erhalten wurde, besteht aus feinen gelben Kry stallnadeln, deren Lösung mit Bleizuckerlösung einen hochorange rothen Niederschlag giebt. Nach längerem Trocknen bei 110° C im Luftbad wurde eine Elementaranalyse gemacht. Es lieferte 0gr,262 Substanz 0gr,0950 Wasser und 0gr,580 Kohlensäure, diess entspricht in 100 Theilen C = 60,32, H = 3,99.

Die Krystallform, die Farbe, die geringe Löslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol, die charakteristische Reaction auf Bleizucker und endlich die Zusammensetzung lassen keinen Zweifel, dass dieser Körper Quercetin sei, für welches Stein als Mittel von 5 Analysen fand $C = 59,664\,\%$ $H = 3,942\,\%$.

Die Sache wäre insoweit, wie ich glaube, vollkommen aufgeklärt; eigenthümlich ist jedoch, dass diese Subsanz, gelöst und mit einem Alkali versetzt, schnell roth wird und dass die Fällung derselben mit Zinnchlorür mehr orange ist, während das Quercetin aus Quercitrin und Gelbbeeren u. s. w. eine mehr weingelbe Fällung erzeugt.

Ich schreibe diess schwer davon trennbaren Spuren des rothen Farbstoffes zu, über dessen Natur ich hoffe, bald Bericht geben zu können. Absichtlich habe ich den aus dem wässerigen Extract gebildeten Absatz mit verdünnter Salzsäure behandeln lassen, wodurch Spaltung erfolgen musste, wenn etwa ein Glucosid in dem Holz präexistirt, weil ich in die gegenwärtig waltende Discussion über Quercitrin, das Stein'sche Melin [1]), Morin u. s. w., die zwischen Stein und Hlasiwetz waltet, nicht einsprechen wollte. Es war mein nächster Zweck zu constatiren, dass das Quercetin, das in so vielen in der Färberei gebrauchten gelben Farbmaterialien fertig gebildet ist oder durch Spaltung daraus gewonnen werden kann, auch in diesem Holze auftritt.

---

*Derselbe* Ueber die vermuthete Identität des Safflorgelbs und des sog. Melins (Rutinsäure). — Stein bemerkt in seiner Abhandlung [2]) über die gelben, mit Quercitrin nach den Einen identischen, nach ihm nur verwandten sehr verbreiteten gelben Farbstoffe, für welche er den Namen Melin vor-

---

1) Ich bedaure, den Namen Melin für nicht ganz wohlgewählt halten zu können, es sind Verwechslungen möglich: — μέλας heisst schwarz, Mellon heisst ein davon ganz verschiedener Körper u. s. w., warum nicht Phytoxanthin oder Phytochrysin, die directer bezeichnend und wegen der Verbreitung desselben im Pflanzenreich gerechtfertigt wären.

2) Programm der Dresdener polytechn Schule S. 14 Diese Zeitschr. V 359.

schlägt, folgendes: „Wenn man erwägt, dass die gelbe Farbe de „Strohs übrig bleibt, nachdem die grüne Farbe des jungen Ste „gels verschwunden ist, so scheint es kaum zweifelhaft, dass da „Melin, oder ein Glied der Melingruppe die Grundlage des Phy „tochlor bildet und dass das Gelb der herbstlichen Blätter entw „der mit dem Strohfarbstoffe identisch ist, oder doch ebenfalls zu „Melingruppe gehört. Dadurch gewinnt aber diese noch mehr a „Interesse und Wichtigkeit, die kaum erhöht werden kann durc „Hinzufügung des Safflorgelbs, des Morindins, des Morindon „und des Gentianins, welche ganz unzweifelhaft hierher gehöre „Das erstere ist nach Schliepers Analyse offenba „unkrystallisirtes Melin."

Die Angabe Schliepers [1]), dass die wässrige Lösung de Safflorgelbs nicht lange an der Luft stehen kann, ohne eine Ve änderung zu erleiden, indem sich alsbald eine in Wasser unlöslich dagegen in Alkohol lösliche Materie absetzt, hatte ich mehrma als richtig zu erkennen Gelegenheit gehabt. Da weder die Lö lichkeit in Wasser, noch die Veränderlichkeit der wässerigen L sung an der Luft mit den Eigenschaften des Pflanzengelbs, das der Raute, den Gelbbeeren, dem Sanddorn, den Kappern u. s. w. au gefunden worden ist, stimmt, habe ich einen Praktikanten in me nem Laboratorium, Herrn v. Zintl aus Prag, aufgefordert, de gelben Farbstoff des Safflors nach Schliepers Vorschrift darzuste len und dessen Eigenschaften genauer zu ermitteln. Schliepe hat nur eine Analyse eines Bleiniederschlags gemacht und als mit leren Bleioxydgehalt darin gefunden 63,57%.

Die nach Schliepers Vorschrift erhaltene Bleiverbindu zeigte einen Bleioxydgehalt von 62,5. Ich hielt es für das a leichtesten zum Ziele führende Mittel die beiden Farbstoffe m einander zu vergleichen, dass die Spaltung versucht werde. De längere Zeit mit verdünnter Säure behandelte und wieder von Säu befreite gelbe Pigment gab nach der Concentration einen schmu zig braungrünen Absatz, der sich unter dem Mikroskop als klei unregelmässige Körnchen erwies und keine Andeutung von Kr stallisation zeigte.

1) Ann. Chem. Pharm. LVIII. 359.

Die Flüssigkeit liess keine Spur von Glucose durch die Kupferreaction entdecken. Der wieder gelöste bräunliche Farbstoff lieferte mit Thonerde und Zinklösungen schmutzige mehr grünbraune als gelbe Niederschläge. Die für das Quercetin so sehr charakteristische Bleireaction, der orangerothe Niederschlag, blieb ebenfalls aus.

Wenn demnach als Grundlage der Annahme, das Saflorgelb und Phytomelin identisch seien, nur die Aehnlichkeit der Zusammensetzung übrig bleibt, so ist dieser bei Körpern, deren Aequivalent aus Verbindungen nicht bestimmt werden kann und zumal bei Kohlehydraten, wohl weniger Gewicht beizulegen. Die beiden Farbstoffe sind jedenfalls nicht identisch.

---

*Derselbe.* **Ist die Rufimorinsäure identisch mit Carminsäure?** — R. Wagner spricht sich in seiner Abhandlung [1]) über die Farbstoffe des Gelbholzes dahin aus, dass die von ihm durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Moringerbsäure erhaltene Rufimorinsäure, deren procentische Zusammensetzung (im Mittel von drei Analysen C = 54,43 H = 4,15 %) derjenigen der Carminsäure (nach Warren de la Rue im Mittel von 2 Analysen C = 54,13 = H 4,62 %) sehr nahe kommt, mit der letztern identisch sei. Ich habe, um über diese Ansicht Aufklärung zu gewinnen, durch den II. Assistenten des technischen Laboratoriums, Hrn. O. Meister sowohl Rufimorinsäure nach Wagners Vorschrift als Carminsäure nach de la Rue's Methode darstellen lassen. Die Elementaranalysen wurden nicht gemacht, da angenommen werden darf, beide Säuren seien in dieser Beziehung hinlänglich genau erforscht

Wagners eigene Angabe, dass die Rufimorinsäure durch Kochen mit wässrigem Kali oder Baryt wieder in Moringerbsäure umgewandelt werden könne, und dass selbst die ruhig stehenden alkalischen Lösungen durch Luftberührung nach längerer Zeit ihre Farbe verlieren, hatte schon längst in mir Zweifel über die Identität beider Säuren erweckt.

1) J. pr. Chem. LII. 450.

Die beiden Körper sind übrigens, wie ich zeigen werde, i ihrem Gesammtverhalten so sehr von einander verschieden, das die Meinung Wagners nicht adoptirt werden darf.

Derselbe vermuthet, der Unterschied der Löslichkeit beider in Wasser lasse sich darauf zurückführen, dass die Carminsäure nur in Folge geringer beigemengten Ammoniakspuren löslicher sei als die Rufimorinsäure, die in Wasser wenig, nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aber leicht löslich sei. Diess ist darum unrichtig, weil in Wasser gelöste Carminsäure auch nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst bleibt. Ammoniak verändert die wässrige Carminsäurelösung in violett, während die Rufimorinsäure reinroth bleibt.

| Es giebt | in Carminsäurelösung: | in Rufimorinsäurelösung: |
| --- | --- | --- |
| Barytwasser | einen violettrothen Niederschlag. | einen schmutzigrothen Niederschlag. |
| Bleizucker | einen violettrothen Niederschlag. | einen schmutzigrothen Niederschlag. |
| Zinnchlorid | einen ponceaurothen Niederschlag. | einen braunrothen Niederschlag. |
| Essigsaure Alaunerde | einen carmoisinrothen Niederschlag. | einen schmutzigbraunen Niederschlag. |
| Doppelt Chromsaures Kali | eine bräunliche Färbung. | eine rothbraune Fällung |

Die Niederschläge der Rufimorinsäure würden sämmtlich in der Färberei oder dem Zeugdruck, da sie alle etwas Missfarbiges haben, nicht zu gebrauchen sein.

---

Dr. *Friedr. Goppelsröder.* Vorläufige Notiz über eine die Jodstärkereaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischen Substanzen.

Pogg. Ann. CXIX. 57.

Verf. hat gefunden, dass die Bläuung der Stärke durch frei gemachtes Jod bei Gegenwart verschiedener unorganischen Salze verlangsamt oder ganz verhindert wird. Er hat bis jetzt die Wirkung der schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Ammoniak, Mag-

nesia, Thonerde und Kali-Thonerde geprüft. Er stellte seine Versuche so an, dass er einerseits destillirtes Wasser, andererseits ein ebenso grosses Volum einer Lösnng des maskirenden Körpers anwendete. Zu beiden Flüssigkeiten setzte er gleiche Mengen Stärkekleister, Jodkaliumlösung und verdünnte Schwefelsäure und von dem Augenblick an, wo noch gleiche Volume verdünnter Nitritlösung (salpetrigsaures Ammoniak oder Kali) zugegossen waren, beobachtete er in beiden Flüssigkeiten

1) die Zeit, welche bis zum Auftreten der Jodreaction verfloss,
2) die Dauer der Zeit, in welcher die Bläuung eine gleich starke wurde.

Verf. bemerkt noch, dass die Nitritlösung eine grosse Verdünnung besitzen müsse, da sich die maskirende Eigenschaft der schwefelsauren Salze nur auf eine gewisse Menge freiwerdenden Jods beschränke, wende man zuviel Nitritlösung an, so sei kein Unterschied in der Farbenintensität beider Flüssigkeiten wahrzunehmen. In einer späteren Mittheilung werde er beweisen, dass auch die angewandten Mengen Jodkalium, Stärkekleister und verdünnte Schwefelsäure eine nicht zu übersehende Rolle spielen.

Verf. führt in d. O. A. mehrere Versuchsreihen an, bei welchen nacheinander schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaure Thonerde und Kalialaun in Anwendung kamen.

Das Resultat der Versuche lässt sich nicht kurz ausdrücken, deshalb verweise ich auf die O. A.

---

Dr. *H. Deicke.* Bestimmung des Absorptionscoëfficienten der Chlorwasserstoffsäure für Wasser. Pogg. Ann. CXIX. 156.

Der Verf. hat sich zur Bestimmung des Absorptioncoëfficienten der Chlorwasserstoffsäure eines ähnlichen Verfahrens wie es Bunsen in seinen gasometrischen Methoden S. 178 angiebt, bedient, jedoch dabei zwei wesentliche Veränderungen angebracht. Erstens hat er dem Absorptionsgefäss eine Eintheilung gegeben, um die Volumvergrösserung des Wassers direct beobachten zu können, zweitens hat er die Wägung des ganzen Absorptionsgefässes

eingeführt, um die Fehlerquellen möglichst zu beseitigen. dieser Methode erhalte man nicht blos das spec. Gew. der gesät Lösung, sondern auch den Gehalt an gasförmiger Chlorwass säure. Um sich von der Genauigkeit der Methode zu überz hat Verf. in einigen Fällen noch den Chlorwasserstoffgehalt Acidimetrie und durch Titration mit Silberlösung bestimmt.

Als einen besondern Vortheil jener Methode hebt Verf. den hervor, dass die Menge des Wassers, welche zur Absorptio wendet wird, nur gering ist, wodurch eine vollständige Sät leichter und sicherer herbeigeführt werde.

Verf. giebt in d. O. A. eine Beschreibung seines App und seines Absorptionsverfahrens, bespricht die Art der Ei lung der Absorptionsröhre, die Verwandlung des Raumes Theilstrichs in Cubikcentimeter, die Correction des Quecksilb niscus und des Wassermenicus die Berechnung des Absor coëffcienten, der Volumvermehrung des Wassers durch Abso des Gehalts der gesättigten Lösung an gasförmiger Chlorwass säure, des Gewichts des von 100 grm. Wasser absorbirten wasserstoffgases, des spec. Gew. der gesättigten Lösung u Bestimmung des Procentgehalts der gesättigten Lösung Maasanalyse.

Ich gebe von den verschiedenen Zusammenstellungen d dem Verf angestellten Versuche die folgende:

| $t$ | $l$ | $p_1$ | $c_1$ | $p_2$ | $c_2$ | $p_3$ | $c_3$ | $p_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14° | 16,071 | 7,883 | 42,829 | 6,9186 | 43,050 | 6,9143 | 43,023 | 6,8805 |
| 18 | 17,627 | 7,464 | 42,344 | 7,4927 | 42,507 | 7,4852 | 42,464 | 7,4942 |
| 18,25 | 16,399 | 6,934 | 42,283 | 6,9693 | 42,498 | 6,9693 | 42,498 | 6,9824 |
| 23 | 17,172 | 7,1325 | 41,536 | 7,1892 | 41,865 | 7,1469 | 41,619 | 7,1758 |

In dieser Tabelle bedeutet $t$ die Temperatur, bei der di sorption stattgefunden hat, $l$ das Gewicht der wässrigen Säur der Absorption, $p_1$ das durch Wägung gefundene Gewicht d sorbirten gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und $c_1$ dasselbe i centen der wässrigen Säure ausgedrückt; $p_2$ das in der erste suchsreihe durch Maasanalyse vermittelst Kalilauge bestimm wicht der absorbirten Chlorwasserstoffsäure und $c_2$ dassel

enten der wässrigen Säure. $p_3$ das Gewicht der in der zwei- Versuchsreihe durch Maassanalyse vermittelst Kalilauge be- ite Gewicht der absorbirten Chlorwasserstoffsäure und $c_3$ das- in Procenten der wässrigen Säure und endlich $p_4$ das Ge- der durch Maassanalyse vermittelst salpetersauren Silbers unten Chlorwasserstoffsäure und $c_4$ dasselbe in Procenten der igen Säure.

---

*chule der Chemie für Seifensieder.* Vorträge auf Veranlas- ung der k. Würtembergischen Centralstelle für Gewerbe und Handel, gehalten und herausgegeben von Th. Haas, Chemi- ker der Centralstelle für Gewerbe und Handel. Mit einem Vorwort von Director Dr. v. Steinbeis. Stuttgart u. Oeh- ingen. Verlag von Aug. Schaber. 1864.

Als Zweck der aus einer Reihe von Vorträgen entstandenen ft bezeichnet der Verfasser eine möglichste Verbreitung che- ner Kenntnisse in den Seifensiederwerkstätten. Zu dem Ende er sich die Aufgabe, nur so viel von der Chemie darin zu 1, als nöthig ist, um den Leser in den Stand zu setzen, die n genannten Werkstätten vorkommenden Processe zu verste- Der Verfasser hat dieses Werkchen für denjenigen Theil it der Fabrikation von Seife sich beschäftigenden Publikums met, dem es bis dahin nicht vergönnt war, sich mit den Ele- n der theoretischen Chemie und insbesondere der chemischen nologie einigermassen vertraut zu machen.

Demgemäss erörtert er nach einer kurzen Einleitung, worin egriffe von Elementen, chemischen Verbindungen, chemischer andtschaft, Aggregatzustand und spec. Gewicht erläutert wer- lie in den bei der Seifenfabrikation zur Verwendung kom- en Rohmaterialien enthaltenen Grundstoffe, sowie deren wich Verbindungen. Von den Metalloiden hat der Verfasser auf- mmen: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwe d Chlor und die wichtigsten hierher gehörigen Verbindun- derselben unter einander; die der Behandlung unterzogenen

Metalle sind: Kalium, Natrium und Calcium, nebst den für die Seifenfabrikation wichtigen Verbindungen, wie Potasche, Soda, Kochsalz, die kaustischen Laugen, kohlensaurer Kalk, Kalk, Gyps und Chlorkalk. In diesem Theile ist auch eine Anleitung zur Untersuchung der Potasche, Soda, sowie der Laugen gegeben. Der Verfasser hat es unterlassen, in ähnlicher Weise, wie diess bei den andern Stoffen geschehen ist, der Darstellung und den Eigenschaften des zum Bleichen des Palmöls so wichtigen chromsauren Kalis eine besondere Rubrik zu widmen.

Von den organischen Verbindungen bespricht der Verfasser die verschiedenen hierher gehörigen Thier- und Pflanzenfette, sowie deren Untersuchung, deren Verseitung, die wichtigsten Fettsäuren und endlich die Seifen im Allgemeinen, sowie die verschiedenen Seifensorten insbesondere, und zum Schlusse die Wirkung, Untersuchung und Verfälschung der Seifen. — Der Anhang enthält eine kurze Besprechung der zur Heizung und Beleuchtung verwendeten Stoffe, sowie eine Tabelle der in dem Schriftchen vorkommenden Elemente mit ihren Zeichen und Atomgewichten, sowie eine zweite Tabelle zur Vergleichung des spec. Gewichtes mit den Graden Baumé und Beck.

Die Art der Behandlung ist eine gelungene, und namentlich die Sprache sehr leicht verständlich, so dass das Werkchen seinen Zweck vollständig erfüllen wird. Es kann dasselbe Allen, denen es an der nöthigen Zeit fehlt, um allgemeinere chemische Studien zu machen als ein sehr brauchbares Vademecum empfohlen werden. Sie werden durch das Studium desselben eine klare Einsicht in das Wie? und Warum? der Seifenfabrikation erhalten und zugleich in den Stand gesetzt werden, in der Folge ausführlichere Abhandlungen über diesen Zweig der chemischen Technologie in den Mussestunden zu lesen und zu verstehen.

Offenbach. Dr. Chr. Grimm

## Ueber eine neue Reihe organischer Säuren

von *Peter Griess.*

Vorläufige Notiz.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoësäure mit tücken von Kalihydrat versetzt und zum Kochen erwärmt, so itt eine lebhafte Reaction ein, wobei sich wie es scheint Aldeyd und Ammoniak entwickeln, und in Folge derselben wird die itrobenzoësäure in eine neue Säure umgewandelt, deren Kaliumlz sich alsbald als eine röthliche Krystallmasse aus der alkohochen Flüssigkeit abscheidet. Versetzt man die verdünnte, heisse ässrige Lösung des letztern mit Salzsäure oder Essigsäure, so hält man die neue Säure als einen röthlichen krystallinischen ederschlag. Um sie weiss zu erhalten muss man ihre ammonialische Lösung mit Thierkohle behandeln und sie abermals in r Wärme durch Säuren ausfällen. So dargestellt bildet sie unutliche, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, die unlöslich sind Wasser und sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. — lssäure und Salpetersäure zeigen keine Einwirkung auf die neue ure. Mit Basen bildet sie eine Reihe wohlcharakterisirter lze. Die Baryumverbindung und Silberverbindung sind weisse, Wasser unlösliche krystallinische Niederschläge.

Aehnlich wie Nitrobenzoësäure scheinen noch viele andere trosäuren durch alkoholische Kalilauge in neue Säuren übergeführt zu werden, wie ich dieses schon jetzt bei der Isonitrobenësäure (Dracylsäure), Nitroanissäure und Nitrosalicylsäure nachwiesen habe [1]). Anderweitige Untersuchungen gestatten mir für

1) Auch mehrere nitrirte Kohlenwasserstoffe werden durch alkoholisches ali rasch unter Bildung neuer Producte zersetzt. Ich will hier noch berken, dass auch das Azobenzol von Zinin auf eine ähnliche Art dargestellt wurde.

den Augenblick nicht das Studium dieser, wie es scheint sehr teressanten Körper, näher zu verfolgen. Ich hoffe jedoch, mir dieses recht bald möglich sein wird, und werde dann die haltenen Resultate ausführlicher mittheilen.

---

## Ueber das Berberin

*von H. Hlasiwetz und H. v. Gilm.*

(Eingesandt am 9. März 1864.)

Wir haben, nachdem wir in einer früheren Abhandlung zeigt haben, wie sich durch die Einwirkung des Wasserstoffs neues Alkaloid aus dem Berberin gewinnen lässt, begabt mit ker basischen Eigenschaften als dieses selbst, uns weiterhin Versuchen gewendet, aus den Zersetzungsproducten des Berbe Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Constitution zu gewinn

In Berücksichtigung der Erfahrungen, die man in der letzten über Körper ähnlicher Art, z. B. das Piperin gesammelt hat, ches unter dem Einflusse von Alkalien in eine Säure und ein A sich spaltet, haben wir auch das Verhalten des Berberins zu in dieser Richtung untersucht.

Wir erhielten ein Gemisch einer Lösung von Berberin Weingeist mit einer concentrirten weingeistigen Kalilösung ei Tag lang im Sieden. Als hierauf der Weingeist abdestillirt wu blieb eine braune weiche Masse, und eine darüber stehende eb gefärbte wässrige Flüssigkeit. Die erstere erwies sich als eine reine Verbindung von unzersetztem Berberin mit Kali, aus der das Berberin durch Behandeln mit Schwefelsäure und Aussie der zur Trockene gebrachten Salzmasse mit Alkohol dem gr ten Theile nach wieder gewinnen liess, während ein anderer k nerer Theil sich in der Flüssigkeit gelöst befand, die über Berberin-Kalimasse stand.

Eine Spaltung war auf diese Weise nicht erzielt worden. Erfolg war nicht günstiger, als Lösungen von Berberin und A kali in Weingeist in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, ei höheren Druck ausgesetzt wurden.

Blosses Kochen, auch der concentrirtesten Laugen mit Berberin zersetzt es überhaupt nicht, oder nur sehr unvollkommen.

Schmilzt man dagegen Berberin mit Kalihydrat, so wird es völlig zersetzt. Die Zersetzung ist zwar wie es scheint eine sehr tief eingreifende, immerhin aber verdanken wir ihr die Kenntniss zweier Producte, deren Beschreibung wir im Folgenden geben.

Ein Theil Berberin wird in eine siedende Lösung von 3 Theilen Aetzkali in wenig Wasser eingetragen, und das Ganze in einer Silberschale kochend eingedampft.

Das Berberin ballt sich zu einer braunen harzartigen Masse zusammen, die sich in der Flüssigkeit nicht löst. Erst wenn das Wasser ziemlich vollständig verflüchtigt ist, kommt ein Punkt, wo die Masse homogen zu werden beginnt, und bald nach diesem Schmelzen tritt ein Schäumen ein, welches von einer Wasserstoffentwicklung herrührt. Dabei entwickelt sich ein bräunlicher Dampf von starkem, chinolinartigen Geruch.

Man nimmt dann vom Feuer, setzt vorsichtig Wasser bis zur völligen Lösung hinzu, und sättigt, oder übersättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction [1]).

Durch die Zugabe der Schwefelsäure fällt eine copiöse, schmutzig braune, huminartige Masse heraus, die man abfiltrirt, und mit siedendem Wasser auswascht.

Die gelbe, ablaufende Flüssigkeit enthält nun die neuen Producte, die man in nachstehender Weise trennt.

Man dampft das Ganze vorsichtig bis zum feuchten Krystallbrei ein, zieht diesen mit starkem Alkohol aus, filtrirt, destillirt die Tinctur, nimmt den Rest der Destillation in wenig Wasser auf, und schüttelt ihn wiederholt mit Aether aus.

Das eine Product hat man nun in der ätherischen Lösung, das zweite in dem wässrigen Rückstand.

Man destillirt den Aether ab, löst das zurückbleibende in Wasser, verjagt durch Erwärmen die letzten Reste Aether, und dampft wieder vorsichtig ein.

1) Destillirt man diese abgesättigte Flüssigkeit, so erhält man ein Destillat von etwas fettsäureartigem Geruch, in welchem sich deutlich Cyanwasserstoff nachweisen lässt.

Bei gehöriger Concentration schiessen dann stark gefä nadelförmige Krystalle an.

Man presst sie von den Laugen ab, löst wieder in hei Wasser und entfärbt mit Thierkohle.

Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so krystallisirt der Kö bald in vollkommen farblosen, zu Gruppen verwachsenen Na im Aeussern der Gallussäure ähnlich.

Um das zweite Product zu erhalten, verjagt man aus de Aether abgeschüttelten Flüssigkeit den Rest des Aethers d Erwärmen, versetzt sie mit Sodalösung bis zur Neutralisation trirt die herausfallenden röthlichen Flocken ab, und fällt das trat mit Bleizuckerlösung.

Der ausgewaschene bräunlich gefärbte Niederschlag wir Schwefelwasserstoff unter heissem Wasser zersetzt, die fil Flüssigkeit stark eingedampft, und die erhaltenen Krystall Kohle behandelt.

Die entfärbte Lösung krystallisirt für sich langsam, sc hingegen, wenn sie mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert

Die Krystalle sind kleine irisirende Blättchen oder Sch chen, können mit kaltem Wasser auf dem Filter nachgewas werden, und trocknen auf diesem unter starker Verminderun res Volums zu silberglänzender, leicht abhebbarer Masse ein.

---

Der erste der auf diese Weise isolirten Körper bildet, schon erwähnt, Krystalle, die denen der Gallussäure gleichen sind nicht sehr löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, lösen sich auch leicht in Alkohol und Aether.

Die wässrigen oder alkoholischen Lösungen geben mit E chlorid eine intensiv blaugrüne Färbung, die ein Zusatz von saurem Ammoniak in eine blutrothe umwandelt.

Mit Kali übergossen lösen sich die Krystalle leicht, die sung färbt sich an der Luft schwach röthlich, weiterhin brä gelb.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte schwach gelber Farbe, beim gelinden Erwärmen wird die Flü

keit grün, und beim Verdünnen mit Wasser die grüne Lösung röthlich.

Die wässrige Lösung des Körpers reagirt ziemlich sauer und schmeckt etwas süsslich.

Sie wird gefällt von Bleizuckerlösung und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Sie reducirt salpetersaures Silberoxyd nicht in der Kälte, leicht beim Erwärmen, augenblicklich auf Zusatz von Ammoniak, sie reducirt ferner eine Trommer'sche Kupferlösung. Trocken destillirt giebt der Körper ein Oel, welches zum Theil krystallinisch erstarrt.

Bei der *Analyse* gaben:

a. Lufttrockne Krystalle:

I. 0,2744 grm. Substanz 0,5158 grm. Kohlensäure und 0,1834 grm. Wasser,
II. 0,3180 „ „ verloren bei 100° anhaltend getrocknet 0,0307 grm. Wasser
III. 0,3052 „ „ „ „ „ „ 0,0283 grm. Wasser.

b. Trockne Substanz

IV 0,2729 grm. gaben 0,5684 grm. Kohlensäure und 0,1217 grm. Wasser
V 0,2873 „ „ 0,5999 „ „ „ 0,1240 „ „

Hieraus berechnet sich:

a. lufttrockne Substanz.

| | | | | ber. | | I |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8$ | — | 96 | — | 51,6 | — | 51,2 |
| $H_{10}$ | — | 10 | — | 5,4 | — | 5,4 |
| $O_5$ | — | 80 | — | — | — | |
| | | 186 | | | | |

| | | ber. | | | II | | III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_8O_4$ | — | 168 | — | „ | — | „ | — „ |
| $H_2O$ | — | 18 | 9,6 | | 9,6 | | 9,3 |
| | | 186 | | | | | |

b. Trockne Substanz

| | | | | ber. | | IV | | V |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8$ | — | 96 | — | 57,1 | — | 56,8 | — | 56,9 |
| $H_8$ | — | 8 | — | 4,8 | — | 4,9 | — | 4,8 |
| $O_4$ | — | 64 | — | „ | — | „ | — | „ |
| | | 168 | | | | | | |

Die Formel $C_8H_8O_4$ ist dieselbe, welche zuletzt Strec
für eine der drei, wie er annimmt, unter einander homolog
techusäuren aufgestellt hat.

Das Verhalten des Körpers stimmt auch mit dem der
catechusäure oder einer damit homologen ganz überein.

Diese Formel können wir auch noch durch die Anal
nes Bleisalzes unterstützen.

Dasselbe ist ein kreideweisser Niederschlag, der auf
einer Bleizuckerlösung zu einer Lösung der Säure entsteht.

Es löst sich in Essigsäure, konnte aber aus obiger
nicht krystallisirt erhalten werden.

Die *Analyse* gab uns:

I 0,3023 grm. bei 130° getr. Subst. gab 0,2152 grm. Kohlens. u. 0,0

II 0,2768 „ „ „ „ „ „ 0,1875 „ Bleioxyd.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$\underbrace{C_8H_7PbO_4 + Pb_2O}$$

| | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | 96 | 19,5 | 19,4 |
| $H_7$ | 7 | 1,5 | 1,3 |
| $Pb_3$ | 310,5 | 62,7 | 62,3 |
| $O_5$ | 80 | „ | „ |
| | 493,5 | | |

Der Darstellung anderer Salze stellten sich die Schwi
ten entgegen, wie man sie bei Säuren von dieser Art ke
zu bewältigen grössere Mengen Material nöthig sind, als
sassen.

(Wir erhielten aus dem Berberin nur 3—3½ Proc. A
an dieser Säure.)

Bei der trocknen Destillation wurde ein Oel erhalten,
theilweise schon im Retortenhalse erstarrte.

Der flüssig gebliebene ölige Theil, durchzog sich nac
langem Stehen gleichfalls mit Krystallen.

---

1) Strecker fand für das Bleisalz seiner Protocatechusäure 
mel: $C_7H_5PbO_4 + Pb_2O$.

Die Menge der Substanz, die wir für den Versuch noch verwenden konnten, war sehr gering, und wir müssen uns begnügen anzuführen, dass dieses Destillationsproduct in Wasser ziemlich leicht löslich ist, mit Eisenchlorid eine grüne, auf Zusatz von kohlensaurem Natron schön violett werdende Färbung giebt, und mit Bleizucker in der wässerigen Lösung ein weisser reichlicher Niederschlag entsteht.

---

Das zweite Zersetzungsproduct des Berberins ist gleichfalls eine Säure, und bildet Blättchen oder Nadeln.

Die Blättchen erscheinen unter dem Mikroskop oft an den Rändern zerrissen, andere kahnförmig, die Nadeln sind meistens zu Sternen oder Kreuzen verwachsen. Sie lösen sich in Alkohol leicht, fast gar nicht aber in Aether. Vor allem sind sie charakterisirt durch eine äusserst intensive und sehr schöne violettrothe Färbung, welche selbst die verdünnteste Lösung derselben mit Eisenchlorid erzeugt. Salzsäure entfärbt eine so gefärbte Flüssigkeit.

Alkalien verändern die Säure nicht, und zeigen keine Farbenerscheinungen.

Sie reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Kochen; eine Trommer'sche Kupferlösung dagegen nicht.

Sie wird von Bleizucker und Quecksilberchloridlösung nicht gefällt. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt eine weisse, schleimige Fällung.

Vorsichtig geschmolzen erstarrt sie krystallinisch, nur wenig über ihrem Schmelzpunkt erhitzt bleibt sie firnissartig.

Weiterhin stösst sie brennbare etwas aromatisch riechende Dämpfe aus, und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle.

Erhitzt man sie in einer Röhre, so setzen sich an den Wänden sternförmige Krystalle an. Sprengt man die Röhre über der erhitzten Stelle ab, so findet man an dem Sublimat die Reactionen der früheren Substanz wieder.

Sie scheint also sublimirbar und destillirbar zu sein. Sie enthält Krystallwasser, nach dessen Verlust sie matt erscheint. Es entweicht bei 100° nicht so vollständig, als bei 130—135°.

Wir haben auch von dieser Säure stets nur sehr kleine Mengen (im günstigsten Fall 3%) erhalten, und waren daher nicht im

Stande, ausführliche Versuche mit ihr anzustellen. Sie wurde sich, und in der Form ihrer Bleiverbindung analysirt, die am le testen ohne grossen Substanzverlust darstellbar schien.

Sie giebt übrigens noch andere Verbindungen mit Basen besonders leicht eine mit Ammóniak, die krystallisirt ist.

Wir geben unsere Analysen und eine daraus berechnete l mel, ohne uns für dieselbe endgiltig zu entscheiden. Wir wer finden wir ein ausgiebigeres Verfahren für ihre Gewinnung, dieselbe zurückkommen, und die Versuche vervollständigen.

Wir erhielten von

I 0,2755 grm. trockener Subsz. 0,552 grm. Kohlens. u. 0,1073 gr. W
II 0,2431 „ „ „ 0,493 „ „ „ 0,104 „
III 0,4003 lufttrockner Substanz verloren bei 130° 0,034 grm. Wasser
IV 0,2859 „ „ „ „ 0,0248 „ „
V 0,3035 „ „ „ „ 0,0265 „ „

Hieraus lässt sich berechnen:

| | | ber. | I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 55,1 | 54,6 | 55,3 |
| $H_8$ | 8 | 4,6 | 4,3 | 4,7 |
| $O_5$ | 80 | „ | „ | „ |
| | 196 | | | |

| | | ber. | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_8O_5$ | 196 | „ | „ | „ | „ |
| $H_2O$ | 18 | 8,4 | 8,5 | 8,5 | 8,7 |
| | 214 | | | | |

Drei andere Analysen hatten ergeben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 53,3 | 53,5 | 54,2 |
| H | 4,3 | 4,5 | 4,8 |

Sie lassen vermuthen, dass sie einer unvollständig trocknen Subs entsprachen, denn

$2(C_9H_8O_5) + \frac{1}{2} H_2O$ verlangt C 53,8 H 4,2.

Bei der *Analyse* des Bleisalzes der Säure fanden wir:

0,2412 Substanz gab bei (130° getr.) 0,244 gr. Kohlens. u. 0,370 gr. W
0,195 „ „ 0,108 grm. Bleioxyd.

Die Formel . $C_9(H_6Pb_2)O_5$ verlangt:

| | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 26,9 | 27,3 |
| $H_6$ | 6 | 1,5 | 1,6 |
| $Pb_2$ | 207 | 51,6 | 51,2 |
| $O_5$ | 80 | „ | |
| | 401 | | |

Bei der Behandlung der Säure mit trocknem Ammoniakgas in einer, im Wasserbade erwärmten Röhre fanden wir, nachdem zuletzt Luft anhaltend darüber geleitet war, eine Gewichtszunahme von 8,6 Proc.

8,7 drückt die berechnete Zunahme aus, wenn ein Aequivalent trockner Säure 1 Aequivalent Ammoniak absorbirt.

---

Auf das Angeführte beschränkt sich, was vorläufig über diese beiden Säuren mitgetheilt werden kann.

Die Formel der ersteren weist auf eine Hamologie mit der Protocatechusäure oder einer ihrer Isomeren hin:

$C_7H_6O_4$ Protocatechusäure

$C_8H_8O_4$ Säure aus dem Berberin.

Die andere würde, wenn sich die angenommene Formel bestätigt, mit der Opiansäure und Sinapinsäure homolog sein können.

$C_9H_8O_5$ Säure aus dem Berberin

$C_{10}H_{10}O_5$ Opiansäure

$C_{11}H_{12}O_5$ Sinapinsäure [1]).

Die Entstehung dieser Körper aus dem Berberin lässt sich noch nicht durch eine Gleichung ausdrücken.

Wir können noch nicht angeben, in welcher Form der Stickstoff austritt, und konnten noch nicht ermitteln, ob aus der braunen fleckigen Masse, die sich beim Neutralisiren der Kalischmelze immer abscheidet, ein wesentliches Zersetzungsproduct sich im reinen Zustande gewinnen lässt. Ihre Menge ist zu beträchtlich, als dsss man sie nicht berücksichtigen müsste.

Wir vermutheten, die beiden beschriebenen Säuren selbst könnten Producte einer secundären Zersetzung sein, und einen Körper voraussetzen, aus dem sie entstehen wie die Protocatechusäure aus der Piperinsäure. Unsere Versuche in dieser Richtung wurden durch äussere Verhältnisse unterbrochen; sie sollen jedoch später wieder aufgenommen werden.

---

1) Ann. Chem. Pharm. LXXXIV. 19.

# Ueber zwei neue Zersetzungsproducte aus dem Guajakharz

von *H. Hlasiwetz und L. Barth.*

(Eingesandt am 9. März 1864.)

Eine frühere Untersuchung des Guajakharzes [1]) hat eine krystallisirte Säure kennen gelehrt, aus deren Zersetzung das Guajakol und das Pyroguajacin hervorgeht. Es lagen schon damals einige Beobachtungen vor, die zu einer Fortsetzung des Studiums dieser Säure sowohl wie des Harzes aufforderten, und wir theilen hier mit, wie durch die Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Harzsäure, ein Körper entsteht, dessen Auftreten unter den Zersetzungsproducten einer Harzsäure neu und interessant ist.

Als es sich gezeigt hatte, dass derselbe sowie aus der krystallisirten Harzsäure auch aus dem gereinigten Harze gewonnen werden kann, bedienten wir uns zu seiner Darstellung natürlich des letzteren, und befolgten dabei das nachsthende Verfahren.

Ein Theil des Guajakharzes wurde mit 3—4 Theilen Aetzkali, welches in sehr wenig Wasser gelöst war, in einer Silberschale erhitzt. So lange das Kali nicht als Hydrat schmilzt, schwimmt die Harzmasse zäh und klumpig auf der Lauge.

Erhitzt man jedoch weiter, so löst sich dasselbe nach und nach unter Schäumen zu einer homogenen Masse auf.

In diesem Zeitpunkte muss man das Feuer entfernen, weil sonst leicht die Einwirkung mit einem Verkohlen und Verglimmen der Masse schliesst.

Man bringt sofort Wasser hinzu, und versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur entschieden sauern Reaction. Durch dieses Sättigen scheidet sich eine gewisse Menge einer schwarzen therigen Masse ab, während man zugleich einen schwachen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnimmt.

Man lässt erkalten, filtrirt durch ein nasses Filter, und schüttelt die Flüssigkeit so lange mit Aether aus, als dieser sich noch färbt.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXIX 266. Wiener Akademie-Berichte XLIII 46 Vergl. auch die vorläufige Notiz in Bd. XLVIII, 1, und diese Zeitschrift IV. 499.

Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, und mit essigsauerm Bleioxyd gefällt. Der gut gewaschene Niederschlag wird unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die beim Filtriren des Schwefelbleis ablaufende Flüssigkeit ist nur schwach gefärbt, sie wird eingedampft und der Krystallisation überlassen [1]).

Der ersten Krystallisation folgt eine zweite langsamere, wenn man die Mutterlaugen verdunstet. Die letzten schon sehr braunen und dicken Antheile derselben wurden bei Seite gestellt. Diese erstarrten nach sehr langem Stehen breiartig, und waren erfüllt von einer weissen bräunlichen Ausscheidung, die einer zweiten Verbindung angehört, auf die wir zurückkommen.

Die Krystalle der ersten wurden noch mit Thierkohle behandelt. Sie sind farblos, gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an und erscheinen unter dem Mikroskop als über einander geschobene Aggregate oder zerklüftete Nadeln. Mit einem Polarisationsmikroskope betrachtet, zeigten sie keine Farbenerscheinungen.

Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht ganz leicht, beim Erwärmen vollständig, und krystallisiren ziemlich bald wieder heraus. Sehr leicht lösen sie sich in Weingeist, weniger leicht, aber doch vollständig in Aether.

Ihre wässrige Lösung reagirt sauer, und ist etwas süsslich von Geschmack. — Sie giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive schön dunkel blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien dunkelroth wird. — Alkalien für sich färben die Lösung der Säure unbeträchtlich, wenn sie rein ist. Bemerkt man hierbei eine grüne Färbung, so rührt diess von einem Gehalte an der zweiten Substanz her, den man durch wiederholtes, wo möglich fractionirtes Umkrystallisiren beseitigen muss.

---

1) Die vom Bleiniederschlage abgelaufene Flüssigkeit enthält keinen wesentlichen Bestandtheil mehr. Wir haben uns trotzdem des Verfahrens bedient, die neue Substanz durch ihre Bleiverbindung abzuscheiden, weil wir fanden, dass auf diesem Wege die Reinigung derselben schneller und mit geringerem Verluste gelingt, als durch Krystallisiren und Entfärben mit Kohle.

Salpetersaures Silberoxyd bleibt in der Kälte unverändert beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak wird es reducirt. Eine alkalische Kupferoxydlösung bleibt beim Erhitzen klar. — Die Säure schmilzt bei 199° C. (uncorrigirt). Trocken destillirt giebt sie ein schon im Halse der Retorte erstarrendes Oel.

Das Krystallwasser, welches sie enthält, entweicht bei 100°. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_6O_4 \,.\, H_2O$ für die lufttrockene, $C_7H_6O_4$ für die wasserfreie Substanz und dieselbe fanden wir in einigen Salzen wieder.

*Analyse*

I 0,301 gr. trockner Subst. gaben 0,6005 gr. Kohlens. u. 0,1111 gr. Wasser
II 0,3048 „ „ „ „ 0,6085 „ „ 0,1112 „ „
III 0,3387 „ „ „ „ verloren 0,0357 grm. Wasser
IV 0,3484 „ „ „ „ „ 0,0367 „ „

| | | berechnet | I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 54,5 | 54,4 | 54,5 |
| $H_6$ | 6 | 3,9 | 4,0 | 4,0 |
| $O_4$ | 64 | 41,6 | — | — |
| | 154 | 100,0 | | |

| | | berechnet | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $C_7H_6O_4$ | 154 | „ | „ | „ |
| $H_2O$ | 18 | 10,4 | 10,5 | 10,5 |
| | 172 | | | |

Die Säure mit kohlensaurem Kalke gesättigt gab ein undeutlich krystallisirendes Kalksalz, für welches gefunden wurde:

0,3158 gr. (bei 180° getrock.) gaben 0,4894 gr. Kohlens. u. 0,1127 gr. Wasser
0,2646 „ „ „ „ 0,094 „ schwefelsauern Kalk.

Damit stimmt die Formel $C_7H_5CaO_4 + 1\frac{1}{2}\, H_2O$

| | | ber. | gef. |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 42,0 | 42,2 |
| $H_8$ | 8 | 4,0 | 3,9 |
| Ca | 20 | 10,0 | 10,4 |
| $O_{5,5}$ | 88 | | |
| | 200 | | |

Ein in derselben Weise dargestelltes Barytsalz war amorph; es gab bei 160° C. getrocknet 31,1% Baryum. Die Formel $C_7H_5BaO_4$ verlangt 31,0%.

Die Salze der Alkalien sind für die Analyse nicht geeignet.

Der kreideweisse Niederschlag, den Bleizucker in einer Lösung der Säure hervorbringt, ist amorph. Seiner Zusammensetzung nach ist er ein basisches Salz dieser Säure.

0,408 gr. Subst. (bei 130° getrock ) gaben 0,2809 gr. Kohlens. u. 0,042 gr. Wasser
0,3647 „ „ „ „ „ 0,2518 „ Bleioxyd

Diese Zahlen nähern sich der Formel $C_7H_5PbO_4 + Pb_2O$

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 17,5 | 18,7 |
| $H_5$ | 5 | 1,0 | 1,1 |
| $Pb_2$ | 310,8 | 64,8 | 64,1 |
| $O_5$ | 80 | — | — |
| | 479,8 | | |

Löst man dieses Salz in verdünnter Essigsäure, so krystallisirt aus der allmälig verdunstenden Lösung das einbasische Salz in wohlausgebildeten kleinen Krystallen. Aus den Mutterlaugen schiessen andere Krystalle an, die viel bleireicher sind.

Das erstere Salz bei 120° getrocknet gab:

0,3054 grm. Subst gaben 0,3514 grm. Kohlensäure u. 0,0598 grm. Wasser
0,3177 „ „ „ 0,1414 „ Bleioxyd.

Die Formel $C_7H_5PbO_4 + H_2O$ verlangt:

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 30,6 | 31,4 |
| $H_7$ | 7 | 2,5 | 2,2 |
| Pb | 103,6 | 41,4 | 41,3 |
| $O_5$ | 80 | | |
| | 274,6 | | |

Das Product der trocknen Destillation der Säure erwies sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Brenzcatechin.

0,3178 grm. Substanz gaben 0,7592 grm. Kohlensäure u. 0,167 grm. Wasser

| | $C_6H_6O_2$ | gefunden |
|---|---|---|
| C | 65,4 | 65,1 |
| H | 5,4 | 5,8 |

---

Dem Angeführten zufolge hat unsere Säure dieselbe Formel wie die Protocatechusäure Streckers, die Carbohydrochinonsäure von Hesse, die Oxysalicylsäure von Kolbe und Lautemann, die Hypogallussäure, welche Matthiesson und Foster

als Zersetzungsproduct der Hemipinsäure erhalten haben [1]), und wie diejenige endlich, welche durch Spaltung des Maclurins (der sogenannten Moringerbsäure) mit Kalihydrat entsteht [2]).

Mit der letzten Säure konnten wir sie direct vergleichen und wir glauben behaupten zu können, dass sie mit ihr identisch ist.

Wir fanden alle qualitativen Reactionen vollständig dieselben, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte [3]).

Verschieden war blos die äussere Form, in der das Kalk- und Barytsalz sich zeigten.

Diese Salze mit der aus Maclurin bereiteten Säure dargestellt, krystallisirten ziemlich leicht und schnell, während das Kalksalz der Säure aus Guajakharz viel langsamer krystallisirte, das Barytsalz ganz amorph blieb.

Diese Verschiedenheit scheint jedoch von den Mengen abzuhängen, in welchen man die Salze darstellt.

Als wir eine kleinere Menge der erstern Säure zum Gegenversuch mit kohlensaurem Baryt absättigten, trocknete auch diessmal die Lösung beim Stehen amorph ein, während sie früher bräunliche Krystalle angesetzt hatte.

Charakteristisch für diese Salze ist die schön violette Färbung, welche ihre Lösungen auf Zusatz von Eisenoxydulsalzen annehmen. (In der frühern Abhandlung steht irrthümlich Eisenoxydsalzen). Diese war bei beiden Säuren völlig gleich.

Wir halten dieselben für identisch mit der Protocatechusäure.

---

Bei der Beschreibung der Darstellung dieser Säure aus dem Guajakharze, haben wir einer Substanz Erwähnung gethan, welche aus den letzten Mutterlaugen nach langem Stehen sich ausscheidet.

Diese ist von der beschriebenen Säure völlig verschieden, wir erhielten sie jedoch nur aus dem Guajakharze, nicht oder nur spurenweise aus der krystallisirten Harzsäure oder deren Kalisalz.

---

1) Ann. Chem. Pharm. Supplem. I. 333. u. II. 378 Diese Zeitschr. IV. 226.

2) ibid. CXXVII. 351. Wiener Akademie-Berichte XLVII. 10.

3) In der Abhandlung über das Maclurin ist der Schmelzpunkt der durch Zersetzung mit Kali erhaltenen Säure falsch notirt.

Wir haben sie so gereinigt; dass wir sie von den Mutterlaugen durch starkes Pressen zwischen Leinwand trennten, mit Thierkohle entfärbten, 5 – 6 mal auflösten, und sich wieder ausscheiden liessen.

Die Wiederholung dieser Operation ist nothwendig, weil ihr sonst leicht eine kleine Menge der erstern Säure beigemengt bleibt, wie die Analysen der ersten herausgefallenen Parthien zeigten, die immer niedriger im Kohlenstoffgehalte waren, als die letzten. Die Substanz theilt ziemlich die Löslichkeitsverhältnisse der erstern Säure. Im trockenen Zustande erscheint sie als ein weisses mehliges Pulver, welches unter dem Mikroskope kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Die freiwillig verdunstende alkoholische Lösung trocknet warzig und rissig, firnissartig ein.

Die Menge der Substanz, die wir erhielten, (aus einem Pfund Harz kaum 3 Gramme) reichte zu einer vollständigen Untersuchung nicht aus.

Wir können für ihr Wiedererkennen daher vorläufig nur einige ihrer Reactionen anführen und verschieben ein eingehenderes Studium auf später.

Das auffallendste Verhalten zeigt sie gegen Alkalien Selbst die geringsten Spuren geben in wässriger Lösung damit vermischt und der Luft ausgesetzt eine prächtig smaragdgrüne Färbung, die bald sehr intensiv wird. Durch diese Reaction dürfte sie, wo sie sich auch finden mag, besonders charakterisirt sein.

Ihre wässrige Lösung giebt ferner mit Eisenchlorid eine olivengrüne auf Zusatz von Sodalösung schön violettroth werdende Färbung.

Sie reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen, bei Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte.

Mit einer Trommer'schen Kupferlösung erhitzt, scheidet sich Kupferoxydul aus.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen, beim Erhitzen der Flüssigkeit grünlich werdenden, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit röthlicher Farbe, die beim Stehen grünlich und beim Erwärmen gelbgrün

wird. Auf Zusatz von Braunstein färbt sie sich in der Käl vengrün, in der Wärme schmutzig roth.

Die *Analysen* der bei 150° getrockneten Substanz hab geben:

I 0,3079 grm. Substanz gaben 0,7326 grm. Kohlens. u. 0,1766 grm. V
II 0,3106 „ „ „ 0,7360 „ „ „ 0,1790 „

in 100 Theilen:

| | I | | II |
|---|---|---|---|
| C | 64,89 | — | 64,62 |
| H | 6,37 | — | 6,40 |

Formeln, welche diesen Zahlen entsprächen, wären:

$$C_9H_{10}O_3 \;,\; C_{12}H_{14}O_4 \;,\; C_{15}H_{18}O_{10}$$

Sie verlangen:

| | $C_9H_{10}O_3$ | | $C_{12}H_{14}O_4$ | | $C_{15}H_{18}O_{10}$ | | gefunden |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C — | 65,1 | — | 64,9 | — | 64,7 | — | 64,8 |
| H — | 6,0 | — | 6,3 | — | 6,5 | — | 6,4 |

Der Körper ist eine Säure und zersetzt kohlensaure ziemlich leicht. Versuche, krystallisirte Verbindungen zu erl die wir freilich nur mit sehr kleinen Mengen Substanz an konnten, waren indess bis jetzt vergeblich.

---

## Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper

von *H. Hlasiwetz u. L. Barth* [1]).

(Eingesandt am 9. März 1864.)

Die Resultate unserer letzten Untersuchung über das G harz liessen es wissenswerth erscheinen, welchen Erfolg da befolgte Verfahren bei andern Harzen wohl haben würde.

Wir haben zunächst die Reaction mit dem Galbanumharz derholt, und wir erhielten eine sehr merkwürdige krystallisirte stanz, die fast alle Eigenschaften des Orcins zeigte und ihre sammensetzung nach in der That als das nächste Homolog selben betrachtet werden muss.

---

1) Die Red. dieser Zeitschr. berichtigt bei dieser Gelegenheit ein thum, den sie sich hat zu Schulden kommen lassen: Im Jahrgang VI ist S. 587 L. Pfaundler statt L. Barth als Verf. der Abhandlung ber das Pikrotoxin" angegeben.

Die Darstellung desselben ist sehr einfach. Galbanumharz, in dem man durch Alkohol die gummösen Bestandtheile abgesnnt hat, wird mit $2^1/_2$ — 3 Thln. Kalihydrat so lange gebmolzen, bis die Masse homogen ist. Die Zersetzung verlauft ter starker Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe, und stara Schäumen. Man bringt sofort nach dem Schmelzen Wasser zu, versetzt mit Schwefelsäure bis zur sauern Reaction, filtrirt h dem Erkalten, schüttelt die Flüssigkeit 2—3 mal mit Aether , destillirt die ätherische Lösung, dampft den Rückstand noch as im Wasserbade ein, bringt ihn sodann in eine Retorte und tillirt über freiem Feuer. Anfangs geht etwas wässrige saure, h Buttersäure riechende Flüssigkeit über, weiterhin wird das stillat öliger und dicklicher. Man fängt es in flachen Schalen f und wechselt öfter diese Vorlagen. Das ölige Product erstarrt m sehr schnell zu schönen strahligen Krystallen, die nur von nig Mutterlauge durchzogen sind. Die bei dem Processe sich ts bildenden fetten Säuren lassen sich entfernen, wenn man das rch Destillation erhaltene Rohproduct, wieder in wenig warmem sser löst, mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, l das Ganze wieder mit Aether ausschüttelt. Nach dem Entnen des Aethers hinterbleibt ein syrupdicker Rückstand, der ir bald krystallisirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren genigt werden kann.

Dieses Verfahren giebt vom Lothe reinen Galbanumharzes ra einen Gramm farbloser Substanz. Man kann die Barytbeidlung umgehen, wenn man die Substanz öfter mit dem Thermeter umdestillirt, und nur jene Parthien auffängt, die bei 269 272° C. übergehen. 271° ist nämlich der Siedepunkt der reii Substanz. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie ist geruchlos, r löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Schwecohlenstoff und Chloroform. Die Reaction ist neutral, der Gemack intensiv und unangenehm süss. Die wässrige Lösung giebt t Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende rbung, die auf Ammoniakzusatz unter Abscheidung von Eisenyd verschwindet. Eine Chlorkalklösung giebt eine violette Färng, die jedoch wenig beständig ist. Ammoniak färbt die Lösung

an der Luft rosenroth, später dunkel, zuletzt bräunlich. Ueberlässt man eine mit Ammoniak versetzte Lösung der Verdunstung in gelinder Wärme, so wird die Masse grün, dann schön dunkel blau. Auf Säurezusatz wird eine solche Lösung dunkelroth. Salpetersaures Silberoxyd wird beim Kochen, und auf Ammoniakzusatz reducirt. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung scheidet sich beim Erhitzen Kupferoxydul ab. Die reine Substanz ist zunächst vollständig farblos, bei längerem Aufbewahren, und beim Liegen an der Luft färbt sie sich schwach röthlich. Ihre Krystalle zeigen wie die des Orcins die Formen des rhombischen Systems, und erscheinen tafelartig oder in kurzen dicken Säulen. Sie schmilzt bei 99° C. und fängt bald darauf zu verdampfen an.

Sie verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand und hinterlässt auch beim Destilliren fast keine Kohle.

Sie krystallisirt wasserfrei, und giebt bei der *Analyse* Zahlen die zu der Formel $C_6H_6O_2$ führen.

I. 0,3014 grm. Subst. gaben 0,7240 grm. Kohlens., u. 0,1548 grm. Wasser
II. 0,2940 „ „ „ 0,7020 „ „ „ 0,1510 „ „.

| | | berechnet | I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | 72 | 65,45 | 65,5 | 65,1 |
| $H_6$ | 6 | 5,45 | 5,7 | 5,7 |
| $O_2$ | 32 | 29,10 | — | — |
| | 110 | | | |

Da sich die Formel des Körpers durch Verbindungen nicht controliren lässt, so haben wir eine Bestimmung der Dampfdichte desselben versucht. Die hohe Temperatur bei der man den Versuch ausführen muss, lässt jedoch den Körper nicht ganz unzersetzt. Der Rückstand im Ballon war stark gebräunt. Die erhaltene Zahl ist darum nicht ganz scharf, sie zeigt aber doch, dass nur 6 Aeq. C in der Formel enthalten sein können. Wir fanden die Dampfdichte zu 4,10 statt der berechneten 3,82.

Mit derselben Leichtigkeit, wie das Orcin, giebt der Körper auch ein Bromsubsitutionsproduct. Es bildet sich schnell beim Vermischen von gesättigtem Bromwasser mit einer nicht allzu concentrirten wässrigen Lösung desselben, bis die entstehende Trübung bleibend wird. Dabei nimmt man einen stechenden Geruch

(wie von Brompikrin) wahr. Es fällt alsdann in kleinen voluminösen Nadeln heraus, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Diese wurden auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. So dargestellt, sind sie weich, verfilzt, sehr leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol. Sie enthalten wie das gebromte Orcin 3 Aeq Brom an der Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff

0,3188 grm. Substanz. gaben 0,2470 grm. Kohens. u. 0,0354 grm. Wasser
0,3126 „ „ „ 0,5089 „ Bromsilber.

(Die Brombestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.)

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | — 72 | — 20,8 | — 21,1 |
| $H_3$ | — 3 | — 0,9 | — 1,2 |
| $Br_3$ | — 240 | — 69,2 | — 69,2 |
| $O_2$ | — 32 | — — | — — |
| | 347 | | |

Die Formel $C_6H_6O_2$ ist diejenige, auf welche in der Reihe der Homologen die des Orcins $C_7H_8O_2$ folgt. Es ist zugleich die des Brenz-Katechins, und des Hydrochinons mit welchem der neue Körper demnach isomer ist. Für die Homologie mit dem Orcin spricht, ausser den angeführten Thatsachen, auch noch die Differenz der Siedepunkte, die wie es die Regel verlangt 19° C. ist. (Das Orcin siedet bei 290° C.)

Zwenger und Sommer haben als Zersetzungsproducte mehrerer Harze unter diesen auch des Galbanums, einen dem Chinon isomeren Körper erhalten, mit dem der eben beschriebene vielleicht im nächsten Zusammenhange steht. Diese, sowie seine übrigen Beziehungen auszumitteln wird den Gegenstand unserer nächsten Versuche bilden. Wir nennen den Körper, da wir gefunden haben, dass er auch aus dem Harze des Ammoniakgummis erhalten werden kann, Resorcin, um an seine Entstehung aus Harzen, und an seine Beziehung zum Orcin zu erinnern.

---

Neben dem Resorcin bilden sich bei dem Schmelzen der genannten beiden Harze mit Kali auch noch etwas Oxalsäure, und constant eine nicht unbeträchtliche Menge einer flüchtigen Fettsäure.

Löst man den Rückstand, der nach dem Abdestilliren des ersten ätherischen Auszuges hinterbleibt, in Wasser auf, und versetzt mit essigsaurem Blei, so fällt ein gefärbter Niederschlag, der im Wesentlichen rohes oxalsaures Bleioxyd ist. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei filtrirt, liefert die eingedampfte Lösung Krystalle, die alle Eigenschaften der Oxalsäure zeigen.

Destillirt man ferner die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung der Kalischmelze für sich, so geht ein saures Wasser vom Geruche der Buttersäure über, aus dem wir zunächst ein Natronsalz dann durch Destillation dieses mit Schwefelsäure die freie Säure, und durch Sättigen der letzteren mit Barytwasser, das Barytsalz, dargestellt haben. Die Menge dieses Salzes welches wir so erhielten, war nicht unbeträchtlich, es zeigte die Eigenschaften der Barytsalze niederer Fettsäuern, die Analysen aber deuten auf ein Gemenge. Wir kommen später auf diese Verbindung zurück.

---

## Untersuchungen über die stufenweise Bildung kohlenstoffreicherer Substanzen in den Pflanzen

von Dr. *Emil Erlenmeyer* und Dr. *Franz Hoster.*

### I. *Kommt in dem Pflanzenreich Glycolsäure vor?*

Durch die von v. Liebig in der 7. Auflage seiner „Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ geäusserten Ansichten bezüglich der Entstehung kohlenstoffreicherer Verbindungen aus der Kohlensäure in den Pflanzen sowie durch die zahlreichen Untersuchungen verschiedener anderen Chemiker über die Verwandlung der organischen Säuren und sog. Kohlenstoffhydrate in einander in aufsteigender und absteigender Linie wurden wir veranlasst zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, in den Pflanzen selbst die aufsteigende und beziehungsweise absteigende Entwicklung genauer zu verfolgen, als diess bis jetzt geschehen ist. Solche Untersuchungen erschienen um so wünschenswerther, als deren Resultate jedenfalls als Fingerzeige sehr wesentlich zur Erleich-

terung der Versuche, welche der eine von uns vor einiger Zeit in Angriff genommen hat [1]) beizutragen versprachen.

Wir wählten als Untersuchungsobject zunächst die Weintraube [2]), weil in ihr eine relativ grosse Mannigfaltigkeit in den Metamorphosen zu erwarten war. Wir gingen von der Ansicht aus, dass sich in den verschiedenen Stadien der Entwicklung der Weintrauben von dem Abblühen des Weinstocks bis zur Reife der Trauben die Entwicklungsgeschichte der in der ausgebildeten Beere vorhandenen Substanzen müsse verfolgen lassen. Bei dem ersten Angriff unserer Arbeit, die voraussichtlich erst in einer Reihe von Jahren ihrer Vollendung nahe gebracht werden kann, stellten wir uns zunächst die Frage, ob diejenigen Säuren in den unreifen Trauben vorhanden seien, welche nach den Untersuchungen von Kolbe und Schmitt einerseits und von Schulze andererseits als die ersten Reductionsproducte der Kohlensäure, beziehungsweise Oxalsäure erkannt worden sind.

Da wir nirgends in der Literatur eine bestimmte Angabe über das Vorhandensein von Oxalsäure in den unreifen Trauben finden konnten, so war unser Augenmerk auch auf diese gerichtet. Wir haben dieselbe (wie sich erwarten liess als Kalksalz) mit aller Bestimmtheit, wenn auch in einer nicht so bedeutenden Menge als wir vermutheten, nachgewiesen.

Die Gegenwart der Ameisensäure können wir noch nicht als vollständig sicher nachgewiesen betrachten, wiewohl wir ein saures Destillat erhielten, dass den Geruch der Ameisensäure zeigte und die Eigenschaft, Silbersalze zu reduciren.

Bezüglich der Anwesenheit von *Glycolsäure* in dem Safte der unreifen Trauben theilen wir folgendes mit. Wir erhielten bei der Prüfung auf diese Säure ein Kalksalz, das sich in seiner ganzen Erscheinung mit glycolsaurem Kalk identisch zeigte. Leider ist es uns nicht gelungen, besonders weil die Quantität eine zu geringe war, das Salz ganz vollständig rein zu bekommen von einem

---

1) Diese Zeitschr. VI. 426.

2) Wir beabsichtigen, auch noch andere Früchte, wie Johannisbeeren, Vogelbeeren etc. und zuletzt einjährige Pflanzen in Untersuchung zu nehmen.

fast gleichzeitig anschiessenden körnig krystallinischen Kalksa das wir bis jetzt nicht näher untersuchten.

*Eigenschaften.* Das als identisch mit dem glycolsauren Ka betrachtete Salz krystallisirt in asbestglänzenden sternförmig gru pirten feinen Nadeln, die sich beim Trocknen zu einer volun nösen Masse verfilzen. Beim Erhitzen fand anfangs unter En weichen von Wasser ein Zusammensinken der Masse statt, b höherer Temperatur trat rasch ziemlich bedeutendes Aufbläh und gleichzeitig Verglimmen der ganzen Masse ein. Es blieb ei sehr poröser schwammiger kaum grau gefärbter Rückstand, d sich aber mit grösster Leichtigkeit weiss brennen liess. Das luf trockene Salz zeigte sich schwer löslich in Wasser und unlösli in Alkohol und Aether.

*Analyse.* Das so weit wie möglich durch Umkrystallisir gereinigte Salz gab uns bei der Analyse folgende Resultate:

*Wasserbestimmung.* 0,4004 grm. lufttrocknes Salz verlore nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure 0,004 grm., der Re von 0,4000 grm. verlor nach dem Erhitzen anfangs bei 100°, zu letzt bei 120° bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte 0,108 grm., entsprechend 27,05 % Wasser. Diess würde einem Krystal wassergehalte von 4 Mol. entsprechen oder der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_3\\C_2H_3O_3\end{matrix}\right\}Ca + 4\,H_2O,$$

welche 27,48 verlangt, wenn man das Salz als glycolsauren Kal ansieht.

*Kohlenstoff-* und *Wasserstoffbestimmung*

0,2724 grm. bei 120° getrocknetes Salz gab beim Verbrennen m chromsaurem Blei

| | Kohlenstoff. | Wasserstoff. |
|---|---|---|
| gefunden | 25,12 | 2,85 |
| berechnet | 25,26 | 3,16 |

für die Formel $C_4H_6CaO_6$ des *glycolsauren Kalks.*

Für die Kalkbestimmung fehlte es uns an Material.

Es ist keine Frage, dass diese analytischen Resultate no verschiedenen Zweifeln über die Identität unseres Kalksalzes m dem glycolsauren Kalk Raum lassen; denn die Chemiker, welc

über glycolsauren Kalk untersuchten, fanden in dem lufttrocknen Salz nicht wie wir 4 Mol., sondern nur 3 Mol. Krystallwasser [1]), ferner haben wir einen zu geringen Wasserstoffgehalt gefunden und der Kohlenstoff stimmt auch nicht wie er sollte; aber die doch wenigstens annähernde Uebereinstimmung des Gehalts an den beiden letztgenannten Elementen mit dem des glycolsauren Kalks, ferner die Uebereinstimmung in den Eigenschaften, soweit wir sie zu vergleichen im Stande waren, und dabei die Gewissheit, dass dem Salz noch eine kleine Menge eines anderen beigemischt war, machen es zum Mindesten sehr wahrscheinlich, dass die Säure in dem von uns untersuchten Kalksalz Glycolsäure ist.

Leider reichte unser Material, 1 Pfund unreifer Trauben, die wir im vorigen Sommer (am 30. Juni) etwa 10 Tage nach dem Abblühen des Weinstocks gesammelt hatten, nicht aus, weitere Versuche anzustellen. Wir werden jedoch in diesem Jahre unter möglichst gleichen Umständen eine grössere Quantität in Arbeit nehmen, um das wahr S c h e i n e n d e sicher als wahr, oder als unwahr zu erkennen. Bemerken wollen wir noch, dass es uns bis jetzt nicht gelungen ist, aus vollkommen reifen Trauben ein dem beschriebenen, das möglicherweise! auch traubensaurer Kalk sein konnte, ähnliches Salz zu erhalten.

Im Augenblick sind wir noch damit beschäftigt, Trauben von einer späteren Entwicklungsstufe zu untersuchen, sowie besonders die Gegenwart und die Verwandlungen der Aepfelsäure nachzuweisen und zu verfolgen.

Da die zu unserer Untersuchung erforderlichen Methoden der Nachweisung und Trennung der verschiedenen in Frage kommenden Substanzen vielfach erst gefunden werden müssen und hierbei oft grosse Schwierigkeiten zu überwinden sind, so werden es die Chemiker wohl entschuldigen, dass wir unsere Resultate in kleineren Notizen, die vielfältige Mängel an sich tragen können, veröffentlichen.

Heidelberg den 20. März 1864.

---

1) D e b u s hat auch einen glycolsauren Kalk mit 5 Mol. Wasser unter den Händen gehabt (vgl. Ann. Chem. Pharm. CX. 322.)

## A. Wurtz. Ueber das Dihydrat des Diallyls.

Compt. rend. LVIII, 460.

Man weiss, dass Berthelot und de Luca im Jahre 18[illegible] durch Behandeln von Allyljodür $C_3H_5J$ mit Natrium einen Kohlenwasserstoff erhalten haben, den sie als Allyl bezeichneten. Es ist geeignet die Zusammensetzung dieses Körpers durch die doppelte Formel $(C_3H_5)_2 = C_6H_{10}$ auszudrücken.

Wenn man ihn mit einem Ueberschuss sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr erhitzt, so findet Verbindung statt. Das Hauptproduct der Reaction ist ein Dijodhydrat $C_6H_{10},2JH$, das nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Um dieses zu isoliren entfärbt man die von der überschüssig vorhandenen Jodwasserstoffsäure getrennte Flüssigkeit mit einer schwachen Alkalilösung, trocknet sie über Chlorcalcium und erhitzt sie im Vacuum auf 130 bis 140°. Der Rückstand besteht aus augenscheinlich reinem wiewohl durch etwas Jod gefärbtem Di-jodhydrat. Er stellt eine dichte in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar. Natrium zersetzt dieselbe unter Bildung von Jodnatrium und eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen, welches zwischen 55 und 71° destillirt und wahrscheinlich Allyl und Hexylen enthält, gleichzeitig entwickelt sich eine gewisse Menge Wasserstoff.

Dieses Jodhydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber, eine Eigenschaft, die es dem jüngst von mir beschriebenen Amylenjodhydrat an die Seite stellt. Um die Reaction zu mässigen, ist es zweckmässig, das essigsaure Silber in Aether zu vertheilen und dann eine äquivalente Menge Jodhydrat hinzuzufügen. Nach 24 Stunden setzt man noch Aether zu, trennt das Jodsilber durch ein Filter und unterwirft die Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Man erkennt so die Bildung von 4 verschiedenen Producten nämlich: Allyl oder vielmehr Diallyl $C_6H_{10}$, welches mit den letzten Portionen des Aethers übergeht, ferner freier Essigsäure und von zwei Acetaten, von denen das eine gegen 154°, das andere über 200° destillirt

Das letztere enthält ein dem Dijodhydrat correspondirendes Diacetat des Diallyls. Es bildet sich nach folgender Reaction:

$$C_6H_{10},H_2J_2 + (AgC_2H_3O_2)_2 = C_6H_{10},H_2(C_2H_3O_2)_2 + (AgJ)_2.$$

Dasselbe stellt eine dicke, farblose Flüssigkeit von etwas aromatischem Geruch dar, ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich nicht merklich, wenn man es längere Zeit bei 250° erhitzt; es siedet zwischen 225 und 230° und hat bei 0° ein spec. Gew. = 1,009.

Die Analysen, welche ich von verschiedenen zwischen 200 und 215° destillirenden Producten machte, stimmten mit der Formel:

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)'.\end{matrix}\right.(C_2H_3O_2)'$$

welche das entsprechende Monoacetat repräsentirt.

Jenes enthält die Elemente von Diallyl und von 2 Molekülen Essigsäurehydrat, dieses die Elemente von Diallyl und von 1 Mol. Wasser nebst 1 Mol. Essigsäurehydrat.

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right. = C_6H_{10} + (C_2H_4\Theta_2)_2$$

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)'(C_2H_3\Theta_2)'\end{matrix}\right. = C_6H_{10} + H_2\Theta + C_2H_4\Theta_2.$$

Es existirt ein diesen beiden Acetaten entsprechendes Dihydrat. Man erhält es bei vorsichtiger Verseifung derselben nach der Methode, welche ich für die Darstellung des Amylglycols angegeben habe.

Nach geeigneter Reinigung stellt dieses Dihydrat eine vollkommen farblose Flüssigkeit, von dicker Syrupsconsistenz dar, die bei 0° ein spec. Gew. von 0,9638 besitzt und sich von 0° bis 65° bedeutend ausdehnt. Bei dieser letzteren Temperatur ist seine Dichtigkeit, auf Wasser bei 0° bezogen 0,9202. Es siedet zwischen 212 und 215°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Es zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit; denn man kann es in Quecksilberdampf erhitzen, ohne dass es sich zersetzt. Seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel $C_6H_{14}O_2$, welche diejenige des Hexylglycols ist. Ich glaube, dass zwischen jenem Körper und dem Hexylglycol dieselben isomeren Beziehungen vorhanden sind, welche ich zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol entdeckt habe. Diese Annahme gründet sich eines Theils auf die analoge Bildungsweise und die analogen Reactionen von Amylenjodhydrat und Diallyldijodhyrat, andern Theils auf den folgenden Versuch.

Wenn man durch das Dihydrat des Diallys einen Strom säuregas leitet, so erhitzt sich die dicke Flüssigkeit unter s cher Färbung, aber ohne dass sofort die Ausscheidung eines Products stattfindet. Wenn man das Dihydrat in einem gesch nen Gefäss mit sehr concentrirter Salzsäure erhitzt, so sc sich alsbald eine Flüssigkeit ab, welche das Dichlorhydrat des lyls ausmacht:

$$C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)_2\end{matrix}\right. + H_2Cl_2 = C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right. + (H_2\Theta)_2$$

Dasselbe siedet bei 170 bis 173°. Diese Reaction ist a derjenigen von Jodwasserstoff oder Chlorwasserstoff auf Am hydrat, wobei sofort das Jod- oder Chlorhydrat des Amyles bildet wird. Man weiss auf der andern Seite, dass Salzsäur der Einwirkung auf die Glycole Veranlassung zur Bildung Chlorhydrinen giebt. Man kann desshalb annehmen, dass da hydrat des Diallyls mit dem Hexylglycol isomer ist und dies nahme wird zur Gewissheit werden, wenn das Hexylglyco Hexylen wird dargestellt sein. Die Existenz solcher mit den colen isomeren Hydraten schien mir des Interesses werth zu

Wie dem auch sei, die Beziehungen der Verwandtschaft Abstammung der soeben beschriebenen Verbindungen we durch folgende Formeln ausgedrückt.

| | |
|---|---|
| $C_6H_{10}$ . . . . . | Diallyl |
| $C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\J_2\end{matrix}\right.$ . . . . . . | Diallyl-dijodhydrat |
| $C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3\Theta.\Theta)'_2\end{matrix}\right\}$ . . | Diallyl-diacetat |
| $C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)(C_2H_3\Theta.\Theta)\end{matrix}\right\}$ . | Diallyl-acetohydrat |
| $C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)_2\end{matrix}\right\}$ . . . . . . | Diallyl-dihydrat |

In diesen Formeln sind die Gruppen:

$(C_2H_3\Theta.\Theta) = C_2H_4\Theta_2 - H$ und $H\Theta = H_2\Theta - H$ einatomig und können somit 1 Atom Jod ersetzen.

Ich bemerke noch, dass sich das Diallyl $(C_3H_5)_2$ in alle geführten Reactionen als ein nicht gesättigter Kohlenwass verhält, welcher der Reihe $C_nH_{2n-2}$ angehört. Um sich z

tigen muss er sich mit 2 Mol. Jodwasserstoff vereinigen, um Verbindungen zu bilden, die dem gesättigten Typus $C_6H_{10} + {}_2x$ angehören, in welchem x ein einatomiges Element oder dergleichen Gruppe bedeutet.

Aber es kann sich auch mit 1 Atom Jodwasserstoff verbinden oder mit dem Aequivalent von 1 Atom Jodwasserstoff. Es bilden sich so nicht gesättigte Verbindungen von dem Typus $C_6H_{10} + {}_1x$ welche eine der von mir beschriebenen zweiatomigen Reihe parallele einatomige Reihe bilden. Ich werde die dieser Reihe angehörenden Verbindungen demnächst beschreiben

---

## R. Weber. Ueber Selenigsäurehydrat.

Pogg. Ann. CXVIII. 479.

Verf. hat die Krystalle untersucht, welche sich nach Berzelius Angabe (dessen Lehrbuch) aus einer heissen concentrirten wässrigen Lösung von Selenigsäure beim Erkalten absetzen.

*Darstellung.* Er brachte Selenigsäure mit weniger Wasser als zu deren Lösung in der Kälte erforderlich ist zusammen und erhitzte. Beim Erkalten schieden sich wasserklare Prismen aus, welche zur Befreiung von Feuchtigkeit auf Fliesspapier abgetrocknet und dann neben Schwefelsäure unter eine Glocke gebracht wurden.

*Eigenschaften.* Die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, aber in einem trocknen Raum beim längeren Aufbewahren über Schwefelsäure verwittern sie. Beim Erhitzen schmelzen sie und verlieren ihr, wie es Verf. nennt, Krystallwasser.

Verf. fand sie zusammengesetzt nach der Formel:

$$SeO_2 + HO.$$

Er fand darin 60,3 bis 60,4 Proc. Selen, als solches bestimmt, während die Formel 61,15 Proc. verlangt. Der berechnete Wassergehalt beträgt 13,98 Proc. „zu welchem Resultat auch directe Wasserbestimmungen führten." (Ich glaube man darf wohl die Bestandtheile des Wassers in chemischer Verbindung annehmen und demgemäss die Formel $SeO_3H_2$ als die Molekulargewichtsformel der Verbindung betrachten *E.*)

---

Dr. *Friedr. Goppelsröder.* Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze.

Pogg. Ann. CXIX. 64.

Verf. hat eine Reihe von Versuchen über die Wirkung von Alkalien- und Nitritlösungen auf rothes Malvenblumenpapier angestellt. Dieses wurde dargestellt durch Tränken von Papier mit einem durch angesäuertes destillirtes Wasser bereiteten Auszug der Blumenblätter von *Malva arborea*. Bezüglich der von dem Verf. angestellten Versuche muss ich auf die O. A. verweisen. Sie ergeben im Allgemeinen, dass das rothe Malvenpapier empfindlicher ist als Curcuma und geröthetes Lackmuspapier, beziehungsweise empfindlicher als Jodkaliumstärke. Verf. schliesst mit dem Wunsche:

„Möchte diese vorläufige Notiz darauf aufmerksam machen, wieviel wir noch im Capitel der Farbstoffe zu suchen haben. Die Möglichkeit ist vorhanden und die Aufgabe eine wichtige, nicht nur solche Reagenspapiere für die analytische Chemie zu gewinnen, welche sich durch Säuren oder Basen verändern, sondern auch solche, welche die Gegenwart anderer Substanzen, selbst in complicirten Gemischen, wie die Pflanzensäfte und thierischen Flüssigkeiten es sind, zu constatiren im Stande sind.“ [1])

## Bildung von Chlorkohlensäure.

Briefliche Mittheilung.

von Dr. *J. Schiel.*

Leitet man ein vollständig trocknes Gemenge von Chlor und Kohlensäure durch eine mit kleinen Kohlestücken gefüllte glü-

1) Es scheint mir, als müsse der Lösung dieser Aufgabe die Reindarstellung und genaue Untersuchung der Farbstoffe vorausgehen; denn wenn man mit rohen Pflanzenauszügen arbeitet, so werden die Resultate ewig schwankende bleiben. *E.*

e Porzellanröhre, so bildet sich Chlorkohlensäure. Ob alles bei geeigneter Gasregulirung zur Bildung von Chlorkohlen- verwendet wird, kann ich nicht bestimmt sagen, da ich durch gang meines Laboratoriums im Augenblick die entscheiden- 'ersuche anzustellen verhindert bin.

Frankfurt den 29. März 1864.

---

## Maumené. Notiz über die Löslichkeit des salpetersauren Natrons.

Compt. rend. LVIII, 81.

'erf. hat bei der Bestimmung der Löslichkeit einiger Nitrate lie des salpetersauren Natrons studirt und dabei folgende Re- erhalten, die die von Marx[1]) beobachtete Unregelmässig- icht bestätigen.

ie sind aus 5 Versuchen für die verschiedenen Temperaturen itet:

100 Th. Wasser lösen:

| | | |
|---|---|---|
| bei 0° . . . . . | 70,94 | geschmolzenes Nitrat |
| 10° . . . . . | 78,57 | " " |
| 20° . . . . . | 87,97 | " " |
| 30° . . . . . | 98,26 | " " |
| 40° . . . . . | 109,01 | " " |
| 50° . . . . . | 120,00 | " " |
| 60° . . . . . | 131,11 | " " |
| 70° . . . . . | 142,31 | " " |
| 80° . . . . . | 153,72 | " " |
| 90° . . . . . | 165,55 | " " |
| 100° . . . . . | 178,18 | " " |
| 110° . . . . . | 194,26 | " " |
| 119,4° . . . . | 213,43 | " " |

---

[1]) Jahrb. d. Chem. u. Pharm. 1829; III, 387 u. 403; Berz. J. B. X, 187.

D. R.

Dr. A. Krönig, die Chemie bearbeitet als Bildungsmittel für den Verstand zum Gebrauch bei dem chemischen Unterrichte an höheren Lehranstalten. Berlin 1864 (Springer) 1. Hälfte.

Der den Physikern wohl bekannte Verfasser des vorliegenden Werkes hofft durch dasselbe dem chemischen Unterricht an den Realschulen eine für die formale Bildung des jugendlichen Verstandes erspriesslichere Richtung zu geben. Dem preussischen Realschul-Reglement entsprechend begnügt er sich aus dem ungeheuren Material nur verhältnissmässig sehr weniges hervorzuheben, dieses wenige aber will er möglichst gründlich erörtern und auf präcise und scharfe Ausdrücke und Gesetze zurückführen, die für den Schüler ein Fachwerk für das später noch etwa zu Erlernende bilden sollen. Die Absicht ist ohne Zweifel ganz löblich, aber es fragt sich, ob die Chemie eine Wissenschaft ist, welche wirklich auf diese Weise pädagogisch verwerthet werden kann. Die Chemie ist eine noch werdende Wissenschaft; sie bietet nicht, wie etwa die lateinische Grammatik ein gewisses abgeschlossenes Material, aus dem man mit aller Sicherheit unzweifelhaft richtige allgemeine Sätze abstrahiren könnte. Die Ideen befinden sich in ihr fortwährend im Flusse und wenn man ohne Rücksicht darauf auch noch zweifelhafte Sätze den Schülern als absolut einprägt, so läuft man Gefahr den formalen Vortheil mit einem realen Nachtheil erkaufen zu müssen. Es wäre gewiss sehr wünschenswerth, wenn die sauer, basisch oder indifferent genannten Körper durch so leichte und einfache Definitionen erschöpfend charakterisirt werden könnten, wie sie der Verfasser giebt, aber streng genommen treffen die allgemeinen Erklärungen dieser Art nie vollkommen zu, werden sogar in manchen Fällen geradezu unrichtig. Bedenkt man nun, dass die ersten Auffassungen, besonders wenn sie mit scharfer Pädagogik eingeprägt werden, ausserordentlich stark haften, so muss man befürchten, dass in den Köpfen der Schüler durch diese chemische disciplina mentis Vorurtheile erzeugt werden, die bei dem späteren selbstständigeren Studium häufig eine schlimme Verwirrung anrichten können. Wir haben bei dieser Bemerkung namentlich die vom Verfasser angewandten Atomgewichte im Auge. Ob es zweckmässig sei, in der gegenwärtigen Uebergangsperiode

nem Elementarbuche die Atomgewichte auf Grund der An-
ıe H = 2 und O = 32 ohne jede Erläuterung umzuge-
n, ist mindestens fraglich. Was soll der Schüler denken, wenn
llen anderen üblichen Lehrbüchern ganz anders geschriebene For-
nd Aequivalente findet? Unbedingt aber müssen wir Einspruch
en erheben, dass in apodiktischer Form, wie ein mathematischer
atz, die Behauptung ausgesprochen wird, „Jedes Atom eines
rs besteht aus einer bestimmten Anzahl (gleich schwerer)
tile. (Der Verfasser nennt Molekül, was die meisten Che-
Atom nennen). Die Anzahl von Molekülen, die ein Atom
Körpers ausmachen, nennt man das Atomgewicht des Körpers;
tomgewicht des Wasserstoffs ist 2, des Sauerstoffs 32, des Koh-
ffs 24 u. s. w." Das nimmt sich allerdings sehr präcis
infach aus und vielleicht mögen auch die stöchiometrischen
ze auf diese Art dem Verständniss leichter zugänglich sein.
unzweifelhaft ist es wohl, dass so ein wissenschaftliches Vor-
l erzeugt wird. Die Beobachtungen stehen der Annahme,
die Atomgewichte in ganzen Zahlen ausgedrückt werden müs-
entgegen und auch wenn dieses nicht der Fall wäre, so dürfte
jenen Satz nur als eine Hypothese aufstellen. Die Autorität
ersten Lehrbuchs aber darf nur das apodiktisch aufstellen,
wirklich feststeht.

Der Verfasser hat ohne Zweifel seine Darstellungsweise reiflich
gt und durchdacht, aber es liegt nun einmal im Wesen der
tiven Naturwissenschaften, und insbesondere der Chemie, dass
icht wie Grammatik oder Mathematik behandelt werden kön-
Allerdings tritt dieser Uebelstand hauptsächlich nur in den theo-
hen Kapiteln hervor, während die klare und bündige Cha-
risirung der Erscheinungen unstreitig eine gute Seite des
es ist. Nur finden wir die Gründlichkeit und Ausführlich-
oft zu weitgehend, auch die Anordnung oft sonderbar. So
zwischen die Paragraphen über die Aggregatzustände mit ei-
Male eine Abhandlung über die Spritzflasche eingeschaltet, die
vier Seiten einnimmt. Die Beschreibung der Anfertigung ei-
einfachen Filters nimmt eine ganze Seite in Anspruch; die
chsten stöchiometrichen Rechnungen werden in einer für Real-

schüler der oberen Klassen doch wohl gänzlich unnöthigen Län
und Breite ausgeführt. Ganz komisch vollends nehmen sich g
wisse Erläuterungen aus, nach denen man glauben sollte, der Ve
fasser setze bei denen, deren Verstand er bilden will, a priori e
gentlich gar keinen Verstand voraus. Zur concreten Versinnlichu
des Prozesses der chemischen Verbindung finden wir z. B. in se
ter Schrift folgende Sätze: „Aehnliche Verhältnisse wie in de
Chemie kommen auch im gewöhnlichen Leben vor, z. B. 1 Stock +
1 Schnur = 1 Peitsche; 1 Wagenkasten + 4 Räder = 1 Wa
gen." Solche Stock- und Peitsche-Erläuterungen konnten doc
wohl füglich in den wenigen Fällen, wo sie überhaupt nöthig sei
dürften, der Selbstthätigkeit des Lehrers überlassen werden! Ü
berhaupt scheint der Verfasser der Initiative des Lehrers wie de
des Schülers nichts überlassen zu wollen, obwohl er doch ganz b
sonders das eigene Denken anregen will. Auch glauben wir kau
dass diese Behandlungsweise der Chemie dem Schüler Geschma
und Interesse für dieselbe einflössen wird. Es scheint zweckmä
siger, ihn wenigstens einigermassen merken zu lassen, dass er m
einer lebenden, in frischer Entwicklung befindlichen Wissensch
zu thun hat, in welcher es noch mehr Fragen als Antworten gieb
So erhält er nicht nur eine Uebung in der inductiven Logik, so
dern vielleicht auch eine Ahnung von dem Geiste der inductive
Forschung. Wenn die Chemie einmal den gleichen Entwicklung
grad erreicht hat wie die Astronomie, dann mag man sie als e
formales Bildungsmittel benutzen; Gegenwärtig aber ist sie selb
auf den Realschulen doch wohl überwiegend ihres sachlichen In
halts und praktischen Nutzens wegen als Unterrichtszweig eing
führt.

Heidelberg. Dr. Lexis.

[redacted]

# Beiträge zur Kenntniss des Coniins.

Von Prof. *Theodor Wertheim* [1]).

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1863.)

## II.

## I. Azoconydrin.

Gestützt auf einen Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins, stellte ich in meiner ersten, unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit (siehe XLV. Band dieser Sitzungsberichte und diese Zeitschrift V. 454.), für diese Substanz die Formel $C_{32}H_{64}N_6\Theta_4$ auf.

Allein indem ich seither diesen Versuch mit gesteigerten Beimischungen von permanentem Gas mehrfach wiederholte, gewann ich die Ueberzeugung, dass die damals ausgeführte Bestimmung ein völlig irrthümliches Resultat geliefert habe; denn in dem Masse, als das Verhältniss dieser Beimischung stieg, erhielt ich nach und nach immer kleinere Dampfdichten, bis sich zuletzt, und zwar erst bei einer Beimischung von 12—19 Volumen permanenten Gases auf 1 Volum Azoconydrindampf nahezu constante Werthe ergaben, aus denen sich (atmosphärische Luft = 1) die Dampfdichte des Azoconydrins = 5,39, und mithin die Formel dieser Substanz = $C_8H_{16}N_2\Theta$ ableiten liess.

Der damals begangene Irrthum wurde hauptsächlich durch die unrichtige Beobachtung herbeigeführt. dass die bei jenem Versuche in Anwendung gebrachte Gasmenge bei der dort eingehaltenen Temperatur hingereicht habe, die ganze Menge des in die Substanzröhre eingetragenen Azoconydrins in Dampf zu verwandeln. Ich schloss diess, wie ich in jener Publication mittheilte, aus dem Umstande, dass die gelbrothen Tröpfchen von Azocony-

1) Als Sonderabdruck aus dem XLVIII. Bande der Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, vom Verf. eingesandt.

drin, welche während der früheren Stadien der Operation auf dem Quecksilbermeniscus bemerkt werden konnten, im letzten Stadium der Erwärmung vollständig verschwunden waren.

Da nun aber meinen neueren Erfahrungen zufolge selbst eine weit grössere Menge Wasserstoffgas, als dort zur Verwendung kam, noch nicht hingereicht haben würde, diess zu bewirken, so muss ich wohl zur Erklärung dieses Widerspruches annehmen, dass bei jenem Versuche ein eigenthümlicher Umstand eingetreten sei, den ich bei Anstellung der späteren Versuche noch mehrfach beobachtete.

Das hakenartig umgebogene Ende, an welchem die Substanzröhre innerhalb des zu erwärmenden Raumes hängt, kann nämlich, weil es als der höchste Theil der ganzen Substanzröhre am meisten dem abkühlenden Einflusse der äusseren Luft ausgesetzt ist[1], unter Umständen eine Art von Vorlage bilden, in welcher sich die in dem Körper der Substanzröhre gebildeten Dämpfe in grosser Menge condensiren, und es kann dann geschehen, dass, während weder auf der Oberfläche des Quecksilbers, noch an den Wandungen des Körpers der Substanzröhre wahrnehmbare Mengen von tropfbarer Flüssigkeit condensirt sind, eine sehr beträchtliche Quantität derselben in dem hakenförmigen Ende angesammelt ist. Diese Erscheinung, die ich, wie erwähnt, im weiteren Verlaufe meiner einschlägigen Versuche öfters beobachtete, mag wohl auch bei dem in Rede stehenden Versuche stattgefunden haben und damals meiner Beobachtung entgangen sein.

Ich habe bereits erwähnt, dass es (bei der in Anwendung gebrachten Temperatur) nicht weniger als 12—15 Volume permanenten Gases auf 1 Volum Azoconydrindampf bedarf, um das wahre specifische Gewicht des Azoconydrindampfes zu erhalten. Nun liegt es aber auf der Hand, dass jedes an und für sich noch so brauchbare Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte einer Substanz in dem Masse minder brauchbar und verlässlich werden muss,

1) Ein bis zu diesem Punkte und zugleich bis zu dem oberen Ende des Quecksilberfadens in das Luftbad eingesenktes Thermometer zeigte fast immer um 0,1° C. weniger, als wenn es bis zur Mitte der Substanzröhre eingesenkt wurde.

als die Natur des zu untersuchenden Dampfes eine grössere Beimengung von permanentem Gas erfordert; denn so unbedeutend ein Fehler von $\frac{1}{2}$—1° C. in der Temperaturbestimmung bei Temperaturdifferenzen von 150° C. für das Resultat des Versuches ist, wenn es sich hierbei um die Volumbestimmung von ungemischtem Dampfe handelt, so bedeutend wird er sofort, sobald es sich um die Volumbestimmung eines Dampfes handelt, dem ein grosser Ueberschuss von permanentem Gas beigemischt ist. Bezeichnet man nämlich mit $v$ das ursprüngliche Volum des Gases und mit $V$ das Gesammtvolum des Gases und Dampfes nach erfolgter Erwärmung, ferner mit $v'$ das Volum, welches das Gas für sich nach erfolgter Erwärmung einnimmt, und endlich mit $v''$ das Volum des gebildeten Dampfes, so erhält man, da $v'$ (bei gleichbleibendem Drucke) $= v \,.\, (1 + 0{,}003665\ t^\circ)$ ist,

$$V = v\,(1 + 0{,}003665\ t^\circ) + v'',$$

mithin

$$v'' = V - v\,(1 + 0{,}003665\ t^\circ).$$

Man sieht aus dem letzten Ansatze, dass der volle Betrag des Fehlers, den eine falsche Temperaturbestimmung für die Volumberechnung von $v'$ ergiebt, auf die Berechnung von $v''$ übertragen wird, und nimmt man nun an, dass $v''$ $n$mal in $v'$ enthalten ist, so ist hiermit auch der begangene Fehler für die procentische Berechnung im Verhältnisse von $1 \div n$ gewachsen. So würde, um einen concreten Fall zu setzen, ein Fehler von 1° C. in der Temperaturbestimmung bei der Erwärmung von 21° auf 170° C. für ein Gemenge von 1 Volum Azoconydrindampf mit 12,2 Volumen permanentem Gas, statt der Dampfdichte 5,39 die Dampfdichte 5,75 ergeben.

Unter diesen Verhältnissen schien es mir für die sichere Ausführung des Versuches in hohem Grade wünschenswerth, eine verlässlichere Grundlage für die Temperaturbestimmung zu gewinnen, als die Anzeigen von Einem oder mehreren in das Luftbad eingesenkten Quecksilberthermometern zu liefern vermochten.

Ich bediente mich hiezu des folgenden Verfahrens. Dem Glasballon, welcher bei meinen früheren Versuchen als Luftbad gedient hatte, wurde ein cylindrisches Gefäss von Eisenblech mit langem und engem Halse substituirt

Der Ausdehnungscoëfficient der anzuwendenden Glassorte wurde durch einen besonderen Versuch nach dem Kopp'schen Verfahren bestimmt. Es entfiel somit für diese Versuche die Anwendung jener zweiten Glasröhre, die in meiner früheren Mittheilung über diesen Gegenstand als Gewichtsthermometer bezeichnet wird. Allein statt dieses Gewichtsthermometers wurde der Substanzröhre eine Art von Luftthermometer beigegeben. Substanzröhre und Luftthermometer stellten hierbei vollkommen gleichförmig gestaltete, aus einer und derselben Glasröhre angefertigte Glasgefässe dar und enthielten auch die gleiche Beschickung; nur dass das Luftthermometer blos Quecksilber und Gas aufzunehmen hatte, während bei der Substanzröhre zu den annähernd gleichen Quecksilber- und Gasmengen noch die mit der Substanz gefüllte Glashülse hinzukam.

Da nun diese beiden Glasröhren bei nahezu gleicher Oberfläche und gleichem Inhalt in der Achse des eisernen Cylinders und zwar in gleichem Abstande von seiner Boden- und Deckenfläche aufgehängt werden [1]), so konnte wohl ohne irgend eine Frage eine vollkommen gleiche Erwärmung für beide vorausgesetzt werden, und es bedurfte dann nur noch einer annähernd richtigen Temperaturanzeige mittelst eines gleichzeitig eingesenkten Quecksilberthermometers, um aus der Ausdehnung, welche das Gas im Luftthermometer thatsächlich erfahren hatte, eine ungleich genauere Temperaturanzeige ableiten zu können. Ich werde auf den dabei einzuhaltenden Rechnungsmodus weiter unten ein wenig näher eingehen und will jetzt die Details der Ausführung des Versuches, so weit sie in Folge der Beimischung von permanentem Gas von den in meiner früheren Mittheilung bereits geschilderten abweichen, zur Kenntniss des Lesers bringen.

Sowohl bei der Substanzröhre wie beim Luftthermometer wird das zum Aufhängen bestimmte hakenförmige Ende an dem abwärts

1) Um hierbei die senkrechte Lage ohne complicirte Vorrichtungen zu erzielen, muss man beim Ausziehen der Aufhängungshaken darauf Bedacht nehmen, dass der höchste Punkt ihrer Krümmung in die Achse der Röhre fällt.

gerichteten Theile der Krümmung mit einer Einschnürung versehen und ein wenig unterhalb dieser Einschnürung zu einem Haarröhrchen ausgezogen. Die so vorbereiteten Röhren werden alsdann in etwas weitere Cylindergläser von möglichst geringem Gewichte eingesenkt und mit diesen auf die Wage gebracht. In demselben Cylinder werden sie sodann auch nach der Füllung mit Quecksilber, nach der Einbringung des Gases und nach erfolgter Erwärmung gewogen.

Das Einbringen des Gases geschieht in folgender Weise: als Gasreservoir dient eine an dem oberen Ende zu einem engen Ansatze ausgezogene Glasröhre, die etwa 5 Centimeter weit und 0 Centimeter lang, und oben mit einem starken Kautschukhahne versehen ist.

Mittelst dieses Kautschukhahnes communicirt sie mit einem capillarischen Glassrohre und einer sehr engen und ziemlich langen Kautschukröhre, deren freies Ende zunächst nur locker über das abgeschmolzene Ende der zu füllenden Röhre geschoben wird. Taucht man nun das mit Quecksilber abgesperrte Gasreservoir in einem etwas weiteren mit Quecksilber gefüllten Cylinder bis zur Herstellung eines hinreichenden Druckes unter und lüftet sodann vorsichtig die Ligatur des Kautschukhahnes, so füllt sich zuvörderst Capillarrohr und Kautschukröhre mit dem zu transportirenden Gase. Hierauf bricht man, nachdem die Kautschukröhre bis zum weiteren Theile des Glashakens emporgeschoben und dadurch die luftdichte Verbindung hergestellt wurde, die Spitze des Haarröhrchens innerhalb der Kautschukröhre ab und lässt das Gas langsam in die zu füllende Röhre einströmen. Um hierbei die erforderliche Gasquantität mit annähernder Genauigkeit einhalten zu können, ist es zweckmässig, das verdrängte Quecksilber in einem graduirten Cylinder aufzufangen und abzumessen. Nach erfolgter Einbringung des Gases wird endlich mittelst des Löthrohres die eingeschnürte Stelle des Glashakens abgeschmolzen.

In dem freien Ende der Kautschukröhre steckt nun das abgeschmolzene Endstück nebst dem schon früher abgebrochenen Fragmente des Haarröhrchens; man lässt beides in den für die Wägungen der betreffenden Röhre verwendeten Cylinder fallen und

taucht nun die senkrecht eingeklemmte Röhre in ein mit Queck silber gefülltes Glasgefäss so tief ein, dass die Mündung der off nen Capillarröhre gerade davon bedeckt wird. Das Klemmstati mit der Röhre steht hierbei auf einer unverschiebbaren Unterlag von entsprechender Höhe, während sich das zum Eintauchen b stimmte Glasgefäss auf einem Teller befindet, der mittelst ein Stellschraube nach Bedarf höher und niedriger eingestellt werde kann.

Sobald nun mit Sicherheit vorausgesetzt werden kann, da Gas und Quecksilber die Temperatur der umgebenden Luft ang nommen haben, wird der Teller mit dem Glasgefässe vorsicht niedergelassen, bis die Mündung der Capillarröhre frei wird, u alsdann die Ablesung der Niveaustände, der Temperatur und d Barometerstandes vorgenommen. Unmittelbar darauf wird endli die Röhre in den zu ihrer Wägung verwendeten Glascylinder el gesenkt und abgewogen. Alle weiteren Operationen werden u verändert nach den Details ausgeführt, die ich bereits in der meh erwähnten früheren Mittheilung darlegte.

Man kann begreiflicher Weise, wenn es sich um die Beim schung von 12—19 Gasvolumen zu dem sich bildenden Dampfv lum handelt, nur Röhren von verhältnissmässig grosser Capacit in Anwendung bringen. Die von mir verwendeten Röhren fasst 1500 bis 1900 Grm. Quecksilber.

*1. Berechnung der Temperatur aus der Anzeige des Luft-thermometers.*

Bezeichnet man, indem man vorläufig das Maximum der stat gefundenen Erwärmung aus der Anzeige des Quecksilbertherm meters beurtheilt, die Temperatur, bei welcher das Gas in d Luftthermometer eingefüllt wurde mit $t$, und die höchste Temp ratur der Erwärmung mit $t'$, den Rauminhalt von 1 Volum Quec silber bei der Temperatur $t$ mit $V_t$, den Rauminhalt von 1 V lum Quecksilber bei der Temperatur $t'$ mit $V'_t$, sodann das u sprüngliche Volum des eingebrachten Gases mit $v$ und das Volu desselben im letzten Momente der Erwärmung mit $V$, und d Drucke, unter welchen sich $v$ und $V$ befinden, mit $d$ und $D$, en lich die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und zweiten W

gung, d. i. diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch das Gasvolum $v$ verdrängt wurde, mit $p$, und die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und letzten Wägung, d. i. diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch das Gasvolum $V$ und durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers zwischen $t$ und $t'$ zusammengenommen verdrängt wurde mit $P$, und jene Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers allein verdrängt wurde, mit $p'$, und schliesslich das specifische Gewicht des Quecksilbers mit $S$, so erhält man

$$v = \frac{p \cdot V_t}{S}$$

$$V = \frac{(P-p') \cdot V'_t}{S}$$

und es verhält sich ferner, wenn man $V$ auf den Druck von $v$ reducirt und $v = 1$ setzt

$$\frac{p \cdot V_t}{S} \div \frac{P-p' \cdot V'_t \cdot D}{S \cdot d} = 1 \div x,$$

wobei also $x$ den auf den Druck von $v$ reducirten Raumgehalt $V$ verglichen mit $v = 1$ ausdrückt.

Man hat daher $$x = \frac{P-p' \cdot V'_t \cdot D}{p \cdot V_t \cdot d}$$

und braucht von diesem Ausdruck nur 1 abzuziehen und den Rest durch den Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase: 0,003665 zu dividiren, um sofort die der Temperaturdifferenz $t'-t$ entsprechende Anzahl von Temperaturgraden zu erhalten.

Es ist also

$$t'-t = \left(\frac{P-p' \cdot V'_t \cdot D}{p \cdot V_t \cdot d} - 1\right) : 0{,}003665$$

und folglich

$$t' = t + \left[\left(\frac{P-p' \cdot V'_t \cdot D}{p \cdot V_t \cdot d} - 1\right) : 0{,}003665\right]$$

Legt man nun, um dieses Resultat zu corrigiren, einer abermaligen Berechnung nach der obigen Formel jene Werthe von $V'_t$, $R'_t$, $p'$ und $D$ [1]) zu Grunde, welche der so ermittelten An-

1) $D$ kann hierbei in irgend berücksichtigungswürdigem Grade nur durch die Aenderung der Quecksilbertension alterirt werden.

zeige des Luftthermometers entsprechen, so erhält man natürlich einen Annäherungswerth für $t'$ und mit diesem ersten Annäherungswerthe wird man sich auch in allen Fällen, in welchen man mit einigermassen verlässlichen Quecksilberthermometern operirte, ferner die Erwärmung der Röhren mit möglichster Sorgfalt ausführte und insbesondere den höchsten Punkt der Erwärmung hinreichend lange festhielt, vollkommen zufrieden stellen können; denn selbst wenn die in Luftthermometergraden ausgedrückte Anzeige des Quecksilberthermometers um volle vier Grade von dem der uncorrigirten Rechnung entnommenen Werthe für $t'$ abweicht, so wird schon die durch diese erste Correction herbeigeführte Aenderung bei einer Differenz von 150° zwischen $t$ und $t'$ kaum 0,4° C. betragen und daher eine zweite Correction von gar keinem Belange mehr sein.

2. *Berechnung des Dampfvolums* [1]).

Bezeichnet man wieder mit $v$ das ursprüngliche Volum des Gases im Luftthermometer und mit $V$ das Volum desselben im letzten Momente der Erwärmung, ferner mit $v'$ und $V'$ die entsprechenden Gasvolumina in der Substanzröhre, und endlich mit $d$, $D$, $d'$ und $D'$ die zu den angeführten Gasvolumen der Reihe nach gehörigen Drucke, so ergiebt sich, da die Temperaturen für $v$ und $v'$ sowie für $V$ und $V'$ dieselben sind, die Proportion

$$v\,.\,d \div V\,.\,D = v'\,.\,d' \div V'\,.\,D'$$

und es ist mithin

$$V' = \frac{V\,.\,D\,.\,v'\,.\,d'}{v\,.\,d\,.\,D'}$$

Bezeichnet man weiter mit $V''$ das Volum des Dampfes bei der Temperatur $t'$ und dem Drucke $D'$, und mit $v''$ das Volum des Dampfes bei 0° und 760 Millim. Druck, ferner mit $P'$ die dem Volum $V''$ entsprechende Gewichtsmenge Quecksilber, mit $P''$ die

1) Die hier folgende Berechnungsweise von $V'$ ist etwas umständlicher als die directe Berechnung aus dem corrigirten Werthe von $t'$ nach dem aus den nachstehenden Bezeichnungen verständlichen Ansatze: $V' = \frac{v'\,.\,d'\,.\,1 + 0{,}003665\,(t' - t)}{D'}$; allein sie enthält eine, wie mir scheint, nicht unzweckmässige Controle für das nach obigem Ansatze erhaltene Resultat.

chtsdifferenz zwischen der ersten und letzten Wägung der
nzröhre, d. i. diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche
das Gasvolum $V'$, durch die scheinbare Ausdehnung des
silbers und durch das Volum des gebildeten Dampfes zu-
ngenommen aus der Substanzröhre verdrängt wurde, mit $p''$
ge Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch die scheinbare
nung des Quecksilbers allein aus der Substanzröhre ver-
wurde, mit $p'''$ die durch das Dampfvolum allein verdrängte
tsmenge Quecksilber, und endlich mit $g$ die dem Versuche
gene Gewichtsmenge der Substanz und mit $D. D.$ die Dichte
mpfes (atmosphärische Luft = 1); und hält man ferner für
umgehalte von 1 Volum Quecksilber bei $t°$ und $t'°$ sowie
specifische Gewicht des Quecksilbers die schon oben ge-
ten Zeichen fest, so erhält man, indem man $P'$ aus $V'$ be-
t

$$P' = \frac{V' \cdot S}{V'_t}.$$

lglich, da

$$p''' = P'' - (P' + p'')$$

$$p''' = P' - \left(\frac{V' \cdot S}{V'_t} + p''\right)$$

an erhält ferner, indem man $V''$ aus $p'''$ berechnet

$$V'' = \frac{p''' \cdot V'_t}{S}$$

$$v' = \frac{p''' \cdot V'_t \cdot D'}{S \cdot 760\ (1 + 0{,}003665\ t')}$$

hliesslich, indem man für $S$ die concrete Zahl : 13,596 sub-

$$D.\ D. = \frac{1000\ g \cdot 13{,}596 \cdot 760 \cdot (1 + 0{,}003665\ t')}{p''' \cdot V'_t \cdot D' \cdot 1{,}29366\ ^{1)}}.$$

ir die oben aufgestellten Formeln zur Berechnung der Tem-
und der Dampfdichte sind die Werthe von $p'$ (beziehungs-

---

1) Das Gewicht von 1000 C. C. atmosphärischer Luft bei 0° und 760 Druck.

weise $p''$), d. i. diejenigen Gewichtsmengen Quecksilber rechnen, welche durch die scheinbare Ausdehnung des Qu bers aus dem Luftthermometer und aus der Substanzröhr drängt wurden. Die Berechnung derselben erfolgt in nach der Weise.

Bezeichnet man den in C. C. ausgedrückten Rauminh Röhre bei $t^0$ mit $V$ und bei $t'^0$ mit $V'$ und die Differenz beiden Volume mit $\delta$, ferner die gleichfalls in C. C. ausge ten Volume der Gewichtsmenge Quecksilber, welche nach de bringung des Gases in der Röhre enthalten ist, für die Te tur $t^0$ mit $V''$ und für die Temperatur $t'^0$ mit $V'''$, und di ferenz dieser beiden Volume mit $\Delta$, endlich diejenige Ge menge Quecksilber, welche bei der Wägung der vollen Rö derselben enthalten ist, mit $P$ und diejenige Gewichtsmenge silber, welche nach der Einbringung des Gases in derselbe halten ist, mit $P'$ und behält man für die Raumgehalte von lum Quecksilber bei den Temperaturen $t$ und $t'$ die im V gehenden gebrauchten Zeichen bei, während man den Raum von 1 Volum Gas für $t^0 = 1$ und für $t'^0 = R'_t$ setzt, so man

$$V = \frac{P \cdot V'_t}{S}$$

$$V \div V' = 1 \div R'_t$$

$$V' = \frac{P \cdot V_t \cdot R'_t}{S}$$

$$\delta = \frac{P \cdot V_t \cdot R'_t}{S} - \frac{P \cdot V_t}{S}$$

$$V'' = \frac{P' \cdot V_t}{S}$$

$$V'' \div V''' = V_t \div V'_t$$

$$V''' = \frac{V'' \cdot V'_t}{V_t}$$

$$V''' = \frac{P' \cdot V'_t}{S}$$

$$\Delta = \frac{P' \cdot V'_t}{S} - \frac{P' \cdot V'_t}{S}$$

Berechnet man nun nach den obigen Ansätzen die Werthe on $\delta$ und $\varDelta$ und zieht alsdann den Werth für $\delta$ von dem Werhe für $\varDelta$ ab, so drückt der Unterschied das Volumen Quecksiler, welches ungeachtet der Ausdehnung der Röhre durch die Ausehnung des Quecksilbers aus der Röhre verdrängt wurde, in C. C. n, und man erhält somit

$$p' \text{ (beziehungsweise } p'') = \frac{\varDelta - \delta \,.\, s}{V'_t}$$

Was die Bestimmung von $d$ und $D$, sowie von $d'$ und $D'$ beifft, so ist über dieselbe Folgendes zu bemerken. $d$ und $d'$, d. i. e Drucke, unter welchen sich das eingebrachte Gas unmittelbar r der zweiten Wägung der beschickten Röhren befindet, sind dem jeweiligen in Millimeter ausgedrückten Barometerstand, + m Werthe der Capillardepression, + oder — der Differenz des nern und äussern Niveaus, wobei selbstverständlich der durch Summirung der beobachteten Werthe erhaltene Gesammtwerth für 0° corrigiren ist. Bei $D$ und $D'$, d. i. den im letzten Momente r Erwärmung stattfindenden Drucken ist von der Summe der eichnamigen Werthe der Werth der Quecksilbertension für das eobachtete Temperaturmaximum in Abzug zu bringen. Hier müsn jedoch, da die Temperaturen der Barometerscala und der ecksilbersäule, welche die Niveaudifferenz repräsentirt, nicht ie bei $d$ und $d'$ nahezu zusammenfallen, Barometerstand und Niaudifferenz schon vor der Summirung auf 0° corrigirt werden. eberdiess ist hier das unmittelbare Resultat der Beobachtung och einer besonderen Correction zu unterziehen, deren Werth nter Umständen 1 Millim. und darüber betragen kann.

Da nämlich das innere Niveau des Quecksilbers nach Beenligung des Versuches bei gewöhnlicher Temperatur abgelesen wird, ährend sich im letzten Momente der Erwärmung in der Gasnd Substanzröhre Quecksilber von höherer Temperatur und entprechend höherem Raumgehalt befand, so würde offenbar die Abesung bei dieser Temperatur auch einen höheren Niveaustand im nnern der beiden Röhren und mithin, weil das äussere Niveau unveränderlich ist, auch eine von der beobachteten abweichende Distanz des innern und äussern Niveaus ergeben haben.

Um nun die Grösse der betreffenden Correction zu ermitt verfährt man am besten in folgender Weise. Man giesst in beiden Röhren, nachdem man die letzten Wägungen ausgefi und das hakenförmig gebogene Ende derselben abgesprengt noch so viel Quecksilber nach, als einer Differenz von 5 — Theilsstrichen der aufgetragenen Millimeterscala entspricht unterzieht sie, nachdem man neuerdings die Ablesung des inn Niveaus vorgenommen hat, einer abermaligen Wägung. Bezeick man nun die neu hinzugekommene Gewichtsmenge Quecksil mit $p$ und die Höhe der Quecksilbersäule, welche dieselbe in von ihr eingenommenen Abschnitte des Cylinders bildet, d. i. Differenz zwischen der ersten und zweiten Ablesung mit $h$, fe die früher in der Röhre enthaltene Gewichtsmenge Quecksi mit $P$ und die derselben für einen Cylinder von dem gleic Durchmesser entsprechende Quecksilbersäule mit $H$, so verhält offenbar

$$h \div H = p \div P$$

und es ist mithin

$$H = \frac{h \times P}{p}$$

Bezeichnet man ferner die Höhe der Quecksilbersäule, che das in der Röhre enthaltene Quecksilber in dem letzten mente der Erwärmung gebildet haben muss, mit $H'$, und end die Raumgehalte des Quecksilbers für die während der ersten lesung und im letzten Momente der Erwärmung beobachteten T peraturen mit $V_t$ und $V'_t$, so ergiebt sich

$$H' = \frac{H \cdot V'_t}{V_t}$$

und für die geforderte Correction wird

$$H' - h, \text{ d. i. } \frac{H \cdot V'_t}{V_t} - H$$

von der beobachteten Niveaudifferenz abzuziehen oder zu der ben hinzu zu addiren sein, je nachdem sich im letzten Mome der Erwärmung das äussere Quecksilberniveau über oder u dem inneren befunden hatte.

la ferner die Capillardepression des Quecksilbers bei stei-
: Temperatur nicht unbeträchtlich zunimmt, so muss auch
er beobachtete Werth vor der Summirung einer Correction
gen werden. Sie erfolgt nach der von Frankenheim
2. Auflage des Handwörterbuches, 2. Band, 2. Abtheilung,
37) berechneten Formel:

$$a^2 = 3{,}978\ (1 + 0{,}001329\ t).$$

züglich der Beobachtung der Capillardepression ist noch
sentlicher Punkt hervorzuheben. Um nämlich so genau als
die Bedingungen zu reproduciren, unter welchen die Ca-
pression während des Versuches wirkte, muss nach Erhe-
ller übrigen Versuchsdaten vor der Ablesung ihres Werthes
oben geöffnete, senkrecht eingestellte Röhre so lange Queck-
ingegossen werden, bis es bei der Mündung der Capillar-
uszufliessen beginnt. Um aber unter allen Umständen den
der bei Bestimmung dieses Werthes begangen werden könnte,
Minimum zu reduciren, thut man gut, den Capillarröhren eine
von 2—3 Millim. zu geben. Eine solche Weite der Ca-
bren empfiehlt sich übrigens noch aus einem anderen Grunde.
inen Luftbläschen, welche oft mit dem Quecksilber in die
gelangen und manchmal mit einiger Hartnäckigkeit an den
ngen derselben und vorzüglich an der Oberfläche der Glas-
aften bleiben, in welcher die Substanz eingeschlossen ist,
sich nämlich bei der angegebenen Weite des Capillarrohres
entsprechendes Neigen der Röhre und vorsichtiges Klopfen
em Holzstäbchen weit leichter aus dem Körper der Röhre
parallel umgebogene Capillarröhre überführen und aus die-
ann durch Einführung eines feinen Platindrathes vollends
en, als diess bei Capillarröhren von engerem Kaliber der
ire.

e so ausgeführte Methode [1]) gab mir nun bei drei zum
der Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins ange-
Versuchen, die nachstehenden Resultate:

---

Um die grosse Anwendbarkeit dieser Methode in ein recht klares Licht
n, mache ich die vorläufige Mittheilung, dass es Hrn. Alfred Haid

*I. Versuch.*

1. Angewendete Menge der Substanz 0,0254.
2. Beobachtete Capillardepression 2,50 Millim.
3. Wägungen vor der Erwärmung.

| | | |
|---|---|---|
| *a)* . . . Substanzröhre voll . . . . . . . | 1523 . 3690 | bei |
| „ leer . . . . . . . | 217 . 5172 | |
| Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers . . . . . . . . . . . | 1305 . 8518 | |
| *b)* . . . Luftthermometer voll . . . . . | 1585 . 8116 | bei |
| „ leer . . . . . | 232 . 1340 | |
| Gewicht des im Luftthermometer enthaltenen Quecksilbers . . . . . . . . . . . . | 1353 . 1776 | |

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung d stoffes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Substanzröhre | Inneres Niveau . . . | 76,50 | bei 21,3° C. und |
| | Aeusseres Niveau . . | 39,50 | rometerstand (un |
| | Niveau-Differenz = | 37,00 | |
| Luftthermometer | Inneres Niveau . . . | 83,20 | |
| | Aeusseres Niveau . . | 49,10 | |
| | Niveau-Differenz = | 34,10 | |

*c)* . . . Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff . . .
„ leer . . . . . . . . . . . . . .
Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung des Stickstoffe enthaltenen Quecksilbers . . . . . . . . . . . . . .
*d)* . . . Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff . .
„ leer . . . . . . . . . . .
Gewicht des im Luftthermometer nach Einbringung des Stickstoffes enthaltenen Quecksilbers . . . . . . . . . . . . .

5. Höchste Temperatur der Erwärmung nach der des Quecksilberthermometers = 174° C. = 171,88° Lu meter. Barometerstand im letzten Momente der Erwär 731,5 (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung.

*a)* . . Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff . . . .
„ leer . . . . . . . . . . . . .
Gewicht des in der Substanzröhre nach der Erwärmung gebliebene Quecksilbers . . . . . . . . . . . . . . . . . .

---

in meinem Laboratorium vor Kurzem gelungen ist, mit Hilfe der ter Beimischung von 35—45 Volumen permanenten Gases die Da des Oxalsäurehydrates mit voller Schärfe zu bestimmen.

| | | |
|---|---|---|
| b). . Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff | | 599,5260 |
| „ | leer | 232,1340 |
| cht des in dem Luftthermometer nach der Erwärmung gebliebenen Quecksilbers | | 367,3920 |

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momente der Erung.

| | | |
|---|---|---|
| bstanzröhre | Aeusseres Niveau | 39,50 |
| | Inneres Niveau | 26,80 |
| | Niveau-Differenz | 12,70 |
| ftthermometer | Aeusseres Niveau | 49,10 |
| | Inneres Niveau | 44,10 |
| | Niveau-Differenz | 5,00 |

ie vorher ausgeführte Bestimmung der Ausdehnung des für und die beiden folgenden Versuche gebrauchten Glases, len Ausdehnungs-Coëfficienten = 0,00002679 ergeben.

us den angeführten Daten gehen folgende Rechnungsresulervor:

Aus der Anzeige des Luftthermometers berechnete Temr nach einmaliger Correction = 172,23.

. Verhältniss der Volummenge des Azoconydrindampfes zur menge des beigemischten Stickstoffes = 1 ÷ 12,7.

Gefundene Dampfdichte = 5,4370.

*II. Versuch.*

Angewendete Menge der Substanz = 0,0275.

Beobachtete Capillardepression = 3,9.

Wägungen vor der Erwärmung.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Substanzröhre voll | | 1985,3530 | bei 22,25° C. |
| „ | leer | 245,1140 | |
| t des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers | | 1740,2390 | |
| Luftthermometer voll | | 1590,8800 | |
| „ | leer | 234,6070 | |
| t des im Luftthermometer enthaltenen Quecksilbers | | 1356,2730 | |

. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung der atärischen Luft.

| | | | |
|---|---|---|---|
| nzröhre | Inneres Niveau | 86, | bei 21,75° C. u. 735,8 Barometerstand (uncorrigirt). |
| | Aeusseres Niveau | 37,9 | |
| | Niveau-Differenz | 49,0 | |
| ermometer | Inneres Niveau | 70,9 | |
| | Aeusseres Niveau | 49,0 | |
| | Niveau-Differenz | 21,9 | |

*c)* Substanzröhre mit Quecksilber und atmosphärischer Luft 1(

„ leer . . . . . . . . . . . . . . . . :

Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung der atmosphärischen Luft enthaltenen Quecksilbers . . . . . . . 7

*d)* Luftthermometer mit Quecksilber und atmosphärischer Luft . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 7

Luftthermometer leer . . . . . . . . . . . . . . 5

Gewicht des im Luftthermometer nach Einbringung der atmosphärischen Luft enthaltenen Quecksilbers . . . . . . . . (

5. Höchste Temperatur der Erwärmung nach der A des Quecksilberthermometers = 175° C. = 172,85 Luftt meter.

Barometerstand im letzten Momente der Erwärmung (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung.

*a)* Substanzröhre mit Quecksilber und atmosphärischer Luft (

„ leer . . . . . . . . . . . . . . . . 5

Gewicht des in der Substanzröhre nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers . . . . . . . . . . . . . . . . :

*b)* Luftthermometer mit Quecksilber und atmosphär. Luft . 4

„ leer . . . . . . . . . . . . . . :

Gewicht des im Luftthermometer nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers . . . . . . . . . . . . . . . 5

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momen Erwärmung.

| | | |
|---|---|---|
| Substanzröhre | Aeusseres Niveau | . . . . . . . . . . |
| | Inneres Niveau | . . . . . . . . . . |
| | Niveau-Differenz | . . . . . . . . . . |
| Luftthermometer | Aeusseres Niveau | . . . . . . . . . . |
| | Inneres Niveau | . . . . . . . . . . |
| | Niveau-Differenz | . . . . . . . . . . |

Aus den angeführten Daten ergeben sich folgende Recl resultate:

1. Aus der Anzeige des Luftthermometers mit ein Correction berechnete Temperatur = 171,30.

2. Verhältniss der Volummenge des Azoconydrindamp Volummenge der beigemischten atmosphärischen Luft = 1 :

3. Gefundene Dampfdichte = 5,6919.

*III. Versuch.*

1. Angewendete Menge der Substanz 0,0226

2. Beobachtete Capillardepression 3,9.

3. Wägungen vor der Erwärmung.

| | | |
|---|---|---|
| a) Substanzröhre voll | 1921,9034 | bei 21,3° C. |
| „ leer | 241,8495 | |
| Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers | 1680,0539 | |
| b) Luftthermometer voll | 1590,3600 | |
| „ leer | 234,4755 | |
| Gewicht des im Luftthermometer enthaltenen Quecksilbers | 1355,8845 | |

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung des Stickstoffes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Substanzröhre | Inneres Niveau | 79,00 | bei 21,62° C. u. 730,8 Barometerstand (uncorrigirt.) |
| | Aeusseres Niveau | 27,90 | |
| | Niveau-Differenz | 51,10 | |
| Luftthermometer | Inneres Niveau | 72,20 | |
| | Aeusseres Niveau | 48,50 | |
| | Niveau-Differenz | 23,70 | |

| | |
|---|---|
| c) Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff | 960,3983 |
| „ leer | 241,8495 |
| Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung des Stickstoffes enthaltenen Quecksilbers | 718,5488 |
| d) Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff | 806,9062 |
| „ leer | 234,4755 |
| Gewicht des im Luftthermometer nach Einbringung des Stickstoffes enthaltenen Quecksilbers | 572,4307 |

5. Höchste Temperatur der Erwärmung nach der Anzeige des Quecksilberthermometers = 173,8° C. = 171,69° Luftthermometer.

Barometerstand im letzten Moment der Erwärmung = 727,3 Millim. (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung.

| | |
|---|---|
| a) Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff | 499,8700 |
| „ leer | 241,8495 |
| Gewicht des in der Substanzröhre nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers | 258,0205 |
| b) Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff | 472,2208 |
| „ leer | 234,4755 |
| Gewicht des im Luftthermometer nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers | 237,7453 |

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momente der Erwärmung.

| | | |
|---|---|---|
| Substanzröhre | Aeusseres Niveau | 27,90 |
| | Inneres Niveau | 20,50 |
| | Niveau-Differenz | 7,40 |
| Luftthermometer | Aeusseres Niveau | 48,50 |
| | Inneres Niveau | 23,60 |
| | Niveau-Differenz | 24,90 |

Aus den angeführten Daten ergeben sich folgende Rechnungsresultate:

1. Aus der Anzeige des Luftthermometers mit einmaliger Correction berechnete Temperatur = 167,27 [1]).

2. Verhältniss der Volummenge des Azoconydrindampfes zur Volummenge des beigemischten Stickstoffes = 1 ÷ 28,9.

3. Gefundene Dampfdichte = 5,41015.

Die Berechnung ergiebt aber unter der Annahme von 4 Volumen Dampf im Aequivalentvolum des Azoconydrins die Zahl 5,39 für die Formel $C_{8}H_{16}N_{2}O$.

Von diesen drei Resultaten stimmen, wie man sieht, bei sehr ungleicher Gasbeimischung die der Versuche 1 und 3 sowohl unter sich, wie auch mit dem Resultate der Berechnung auf's Beste überein, und auch der zweite Versuch bietet keine erhebliche Abweichung dar; man kann somit nicht zweifeln, dass die Formel des Azoconydrins = $C_{8}H_{16}N_{2}O$ zu setzen ist. Mit der Wiederherstellung dieses von mir ursprünglich vorausgesetzten Ausdru-

---

1) Während bei dem ersten und zweiten Versuche die mittelst des Quecksilberthermometers beobachtete Temperatur von der, aus der Ausdehnung des Gases im Luftthermometer berechneten beiläufig um 1/2 Grade differirt, findet bei diesem Versuche eine Abweichung von nicht weniger als 4.4° Statt. Diese starke Abweichung wurde dadurch veranlasst, dass sich während des Erhitzens der Quecksilberfaden in dem in den Blechcylinder eingesenkten Thermometer innerhalb des Gefässes getheilt hatte; da jedoch bei der von mir eingehaltenen Methode die Anzeige des Quecksilberthermometers überhaupt nur als erste Grundlage für die weitere Berechnung der Temperatur in Betracht kommt, und selbst durch eine Differenz von mehr als vier Graden zwischen der Anzeige des Quecksilberthermometers und dem ersten Resultate dieser Berechnung noch nicht einmal eine zweimalige Correction derselben nöthig gemacht wird, so schien mir dieser Versuch gleichwohl für die Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins brauchbar zu sein.

kes, gewinnt aber auch der der Substanz beigelegte Name wieder etwas mehr Bedeutung, und man kann vielleicht trotz der wesentlich verschiedenen Umstände der Bildung, vorläufig die Annahme festhalten, dass das Azoconydrin eine den Griess'schen Substanzen ähnliche Molekularbeschaffenheit besitze und aus dem Coniin durch Aufnahme der Elemente des Wassers und durch Substitution von 1 Aeq. H durch 1 Aeq. (1 einatomigen) N hervorgegangen sei? Hierbei verhehle ich mir jedoch keineswegs, dass die für den vorliegenden Fall vorauszusetzende Einatomigkeit des Stickstoffes manches Bedenken hervorrufen kann. Man wird sich erinnern, dass ich vor einiger Zeit unter dem Namen Stickoxydpiperidin ein Product beschrieben habe, das durch Einwirkung der salpetrigen Säure aus dem Piperidin entsteht. Dasselbe zeigte, wie ich sogleich bemerkte, eine auffallende Aehnlichkeit der äusseren Eigenschaften mit dem Azoconydrin; schon früher war ferner von Charles Wood in Hofmann's Laboratorium eine basische Substanz untersucht worden (siehe Liebig's Ann. Chem. Pharm. XIII. 96 und folgende), von welcher Hofmann vermuthete, dass sie als Stickoxyd-Naphtylamin angesehen werden könnte. Überdiess spricht Hofmann bei dieser Veranlassung die Muthmassung aus, dass dieser Fall von Substitution kein vereinzeltes Vorkommen bilden, sondern vielmehr eine allgemeinere Bedeutung besitzen dürfte.

Ich dachte daher, so lange die falsche Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins, welche ich mir zu Schulden kommen liess, die Annahme einer complicirteren Zusammensetzungsweise unterstützte, zunächst an solche Complicationen, bei welchen die Stickoxydsubstitution als Factor fungiren könnte, und stellte desshalb meine nächsten Versuche hauptsächlich in der Absicht an, diese Vorstellung zu prüfen.

Zu diesem Ende wurde, da das gleiche Mittel beim Stickoxydpiperidin zum Ziele geführt hatte, zuerst die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascenti* auf das Azoconydrin untersucht.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Zu einer Mischung von 2 Volumen concentrirter Salzsäure mit 10 Volumen Wasser wurde eine Lösung von 3—4 Grm. Azoconydrin in ihrem

vierfachen Volum Alkohol zugesetzt und hierauf ein Ueberschuss von granulirtem Zink in die Flüssigkeit eingetragen; die Mischung erwärmte sich merklich, obgleich lange Zeit hindurch nur eine äusserst geringfügige Wasserstoffentwicklung stattfand. Nachdem sich endlich nach mehrmaligem Zusatze von Säure, eine deutliche Wasserstoffentwicklung eingestellt hatte, wurde die Flüssigkeit vom unaufgelösten Zink abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Aus dem trockenen Rückstande zog hierauf Weingeist, in kleiner Menge zugesetzt, salzsaures Coniin in so reichlicher Menge aus, dass daraus nahezu $1\frac{1}{2}$ Grm. Coniin dargestellt werden konnten. Der geringe Salzrückstand, den hierbei der Weingeist hinterlassen hatte, wurde alsdann mittelst Platinchloridlösung ausgefällt und der erhaltene Niederschlag auf seinen Platingehalt geprüft.

In 0,7900 des Niederschlages wurde hierbei 0,3423 metallisches Platin gefunden; diess entspricht aber 43,34 Proc. Platin; Ammoniumplatinchlorid verlangt nun allerdings 44,34 Proc. Platin, also um 1 Proc. mehr; allein diese Abweichung lässt sich bei der Art und Weise der Darstellung durch Verunreinigung des gefällten Platinsalmiaks mit einer geringen Menge Coniinplatinchlorid ohne Schwierigkeit erklären.

Man sieht somit, dass das Azoconydrin in seinem Verhalten zu nascirendem Wasserstoff die grösste äusserliche Aehnlichkeit mit dem Stickoxydpiperidin darbietet; was aber das Schema des Vorganges betrifft, so unterscheidet es sich natürlich in sehr wesentlicher Art von jenem beim Stickoxydpiperidin.

Das bezügliche Schema beim Stickoxydpiperidin hat nämlich folgende Gestalt

$$C_5H_{10}N_2O + 6H = C_5H_{11}N + H_2O + NH_3$$

Das entsprechende Schema für das Azoconydrin aber stellt sich in nachstehender Weise dar

$$C_8H_{16}N_2O + 4H = C_8H_{15}N + H_2O + NH_3.$$

Ein zweiter Versuch, der in der Absicht ausgeführt wurde, die Zusammensetzungsweise des Azoconydrins näher zu erkennen, bot sich in der Reaction des metallischen Natriums dar.

Metallisches Natrium in grösseren Stücken wirkt auf Azoconydrin bei einer Temperatur von 170—190° C. ziemlich träge ein. Es entwickelt sich hierbei allmälig eine ziemlich beträchtliche Menge Gas; der Rückstand färbt sich braunroth und verbreitet einen penetranten Geruch nach Coniin. das er neben unverändertem Azoconydrin in ziemlicher Quantität enthält. Vergrössert man aber die einwirkende Oberfläche des Metalles, indem man bei etwa 160° C durch Schütteln der Flüssigkeit das darin schwimmende Natrium in äusserst kleine Tropfen zertheilt, so läuft die Reaction mit der grössten Heftigkeit ab.

Ich blieb daher, um das sich entwickelnde Gas bequem aufsammeln und untersuchen zu können, bei der unvollständigen Durchführung der Reaction mit unzertheilten Stücken von Natrium stehen.

Dem Versuche wurden beiläufig 6 Grm. Azoconydrin unterworfen. Der Apparat erhielt folgende Einrichtung. Zur Aufnahme des Azoconydrins diente ein kleines tubulirtes Retörtchen Nachdem das Retörtchen beschickt war, wurde der Tubulus desselben mittelst einer eingeschnürten Glasröhre mit einer kräftig wirkenden Luftpumpe in Verbindung gesetzt und an der Mündung des Retortenhalses in gleicher Weise ein System von drei Bunsen'schen Sammelröhren, und an dem freien Ende des letzten derselben eine circa 800 Millim. lange Glasröhre befestigt, deren untere Mündung in ein Quecksilberreservoir eingetaucht war. Nachdem die Luft möglichst gut ausgepumpt und die Glasröhre an der eingeschnürten Stelle abgeschmolzen war, wurde sodann das Retörtchen im Oelbade auf 170—190° C. erwärmt und das sich allmäig entwickelnde Gas theils in den Sammelröhren, theils in einem geräumigen Recipienten über dem Quecksilberreservoir aufgefangen In dem ersten Sammelröhrchen sammelte sich ausser dem Gase auch noch tropfbare Flüssigkeit an, die sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Coniin und unverändertem Azoconydrin erwies.

Das erhaltene Gasgemenge wurde der eudiometrischen Analyse unterworfen. Zu diesem Behufe wurde vorerst der Inhalt von einem Sammelröhrchen in eine Absorptionsröhre übergeleert und in derselben um den beigemengten Coniin- und Azoconydrin-Dampf

möglichst vollständig zu beseitigen, 24 Stunden hindurch mit einer mit Schwefelsäure getränkten Coakskugel in Berührung gelassen. Was die nun vorzunehmende eudiometrische Analyse betrifft, so brauchte sie natürlich, da das zu untersuchende Gas mehr als eine Stunde hindurch mit einem grossen Ueberschusse von metallischem Natrium bei 170—190° in Contact geblieben war, nicht auf freien Sauerstoff gerichtet zu werden, und man durfte vielmehr von der Voraussetzung ausgehen, dass dasselbe ausser Stickstoff nur noch brennbare Gase enthalten könne.

Die Ausführung derselben gab folgende Werthe:

| | Vol. | Druck | Temp. | Vol. bei 0° C u. 1 Meter Druck. |
|---|---|---|---|---|
| a) Ursprüngliches Gasvolum | 191,9 | 343,5 | 17,1 | 62,04 |
| b) Gasvolum nach Einbringung der atmosphärischen Luft | 408,87 | 548,2 | 16,9 | 211,09 |
| c) Gasvolum nach Einbringung von Knallgas | 433,64 | 584,9 | 17,0 | 238,78 |
| d) Gasvolum nach der Verpuffung | 388,09 | 542,7 | 17,0 | 198,29 |
| e) Gasvolum nach abermaliger Beimischung von Knallgas | 462,61 | 596,3 | 16,7 | 259,92 |
| f) Gasvolum nach abermaliger Verpuffung | 391,50 | 538,2 | 16,8 | 198,50 |
| g) Gasvolum nach Absorption der gebildeten Kohlensäure [1]) | 380,50 | 527,6 | 16,4 | 194,30 |
| h) Gasvolum nach Einbringung von Wasserstoff | 419,39 | 564,0 | 16,4 | 223,15 |
| k) Gasvolum nach der Verpuffung | 364,58 | 510,7 | 16,3 | 175,64 |
| l) Gasvolum nach abermaliger Einbringung von Wasserstoff | 410,25 | 556,2 | 16,4 | 215,40 |
| m) Gasvolum nach der Verpuffung mit Knallgas | 387,02 | 533,5 | 16,3 | 194,77 |
| n) Gasvolum nach Verpuffung mit einer grösseren Menge Knallgas | 385,53 | 536,1 | 16,5 | 194,81 |

1) Dieselbe wurde in der Eudiometerröhre selbst mit der Vorsicht ausgeführt, dass eine etwas minder weiche Kalikugel angewendet und hierdurch das Haftenbleiben von Aetzkali an der Wandung der Eudiometerröhre fast gänzlich verhütet wurde.

Was nun die Benützung der hier angeführten Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des vorliegenden Gasgemenges anbelangt, so musste derselben nachstehende Erwägung vorangehen.

Es schien mir in hohem Grade wahrscheinlich, dass die nicht vorhergesehene Bildung der unter *g)* angeführten Kohlensäure einer sehr geringen Verunreinigung mit Steinöldampf zuzuschreiben sei, welcher durch mangelhafte Reinigung des metallischen Natriums in das Gasgemenge gelangt sein konnte.

Nimmt man nun, was bei der Geringfügigkeit der Volumbeträge, um die es sich hierbei handelt, und bei der geringen Abweichung des Steinöls von diesem Zusammensetzungsverhältnisse wohl zulässig ist, an, dass die mittlere Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe des käuflichen Steinöls durch eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten repräsentirt wird, so muss durch die Verbrennung desselben, gleichzeitig mit der Bildung der Kohlensäure auch ein gleiches Volum Wasserdampf gebildet werden. Bei der Verbrennung einer Menge von Steinöldampf, welche 4,20 Volume Kohlensäure lieferte, mussten daher auch 4,20 Volume Wasserdampf erzeugt worden sein.

Um somit das in dem ursprünglichen Gasgemenge enthaltene Wasserstoffvolum zu finden, muss man von dem durch die Verpuffung unter *d)* verschwundenen Volumbetrag, den halben Volumbetrag des auf den verbrannten Steinöldampf entfallenden Wasserstoffes, abziehen und den Rest mit $^2/_3$ multipliciren.

Demgemäss sind in den 62,04 Volumen des ursprünglichen Gasgemenges 7,14 Volume Wasserstoff enthalten und das untersuchte Gasgemenge besteht folglich aus 11,5 Proc. Wasserstoff und 88,5 Proc. Stickstoff.

Mit dieser Zusammensetzung stehen auch unter den obigen Voraussetzungen die Resultate der unter *h—n* angeführten eudiometrischen Versuche in guter Uebereinstimmung; denn das Volum des Gasrückstandes berechnet sich danach zu 194,7, während die Versuche 194,8 ergaben.

Der Rückstand in dem Retörtchen zeigte einen penetranten Geruch nach Coniin, neben welchem, nachdem das überschüssige

Natrium mechanisch beseitigt war, bei der Befeuchtung mit Wasser ein sehr starker Geruch nach Ammoniak hervortrat.

Ich schloss hieraus, dass in dem Rückstande Natriumamid enthalten sei, eine Annahme, welche auch durch die oben angeführte Zusammensetzung des Gasgemisches unterstützt wird.

Da nämlich das Azoconydrin nach dem Schema

$$2C_8H_{16}N_2O + 2Na_2 = C_8H_{15}N + 2Na_2O + 2N + 2H$$

neben Coniin und Natriumoxyd gleiche Volumina Stickstoff und Wasserstoff liefern müsste, während das entwickelte Gas nur $^1/_9$ seines Volums an Wasserstoff enthielt, so darf man wohl annehmen, dass parallel mit dem durch das angeführte Schema dargestellten Zersetzungsvorgange noch ein zweiter Zersetzungsvorgang, und zwar in grösserem Massstabe stattfand, der durch das nachstehende Schema veranschaulicht wird

$$4C_8H_{16}N_2O + 10Na = 4\,(C_8H_{15}N) + 2\,(NH_2Na) + 4Na_2O + 2N.$$

Da ich den grösseren Theil des mir zu Gebote stehenden Azoconydrinvorraths zur Darstellung von Conylen und Conylenverbindungen verwenden wollte, so liess ich es bezüglich des Studiums des Azoconydrins bei den obigen beiden Zersetzungsversuchen bewenden.

Bevor ich jedoch zur Darlegung dieses zweiten Theiles meiner Arbeit übergehe, habe ich noch einige das Azoconydrin betreffende Daten nachzuholen, welche zur Vervollständigung meiner früheren Mittheilungen über das Verhalten dieses Körpers dienen können.

1. In Essigsäurehydrat und Ameisensäurehydrat löst sich das Azoconydrin reichlich auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt; dessgleichen werden diese Säuren durch schwache Erwärmung vollständig verflüchtigt, während unverändertes Azoconydrin zurückbleibt.

2. Wasserfreie Blausäure wird von Azoconydrin unter merklicher Erwärmung in grosser Menge absorbirt, allein Zusatz von Wasser zu der mit Blausäure gesättigten Flüssigkeit scheidet unverändertes Azoconydrin ab.

Diese Abscheidung von Azoconydrin durch Zusatz von Wasser erfolgt auch, wenn die Mischung von Azoconydrin und Blausäure vorher im hermetisch verschlossenen Glasrohre auf 100° C. erwärmt wurde.

3. Schwefligsaures Gas wird von Azoconydrin in grosser Quantität absorbirt; bei schwacher Erwärmung geht das absorbirte schwefligsaure Gas vollständig fort und es bleibt reines Azoconydrin zurück.

## 2. Conylen und Conylenverbindungen.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Conylen wurde genau nach dem in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand (siehe Bd. 45 der Sitzungsberichte) beschriebenen Verfahren dargestellt. Da ich aber diessmal weit grössere Mengen von Azoconydrin der Zersetzung unterwarf, so bemerkte ich bei der Rectification des rohen Conylens, dass demselben ein weit weniger flüchtiger Körper, etwa im Betrage eines Zehntheils seines eigenen Gewichtes, beigemengt sei. Das schwerer flüchtige Product wurde durch fractionirte Destillation von dem Conylen getrennt und für die spätere Untersuchung aufbewahrt.

Es schien mir nicht unwichtig, die Frage zu entscheiden, ob die so ausnehmend giftigen Eigenschaften des Coniins auf das Conylen zurückgeführt werden können. Die in dieser Beziehung vorgenommene Vergleichung mit dem Coniin gab folgende Resultate: 0·1 Coniin tödteten ein junges Kaninchen binnen $3^1/_2$ Minuten, 0·4 Conylen bewirkte bei einem zweiten Kaninchen von derselben Brut einen über eine Stunde andauernden Zustand von Betäubung, ohne jedoch eine Spur von Krämpfen oder Lähmungszuständen zu verursachen. Ob, was bei dem völlig apathischen Hinbrüten des Thieres nicht unwahrscheinlich erschien, diese Betäubung mit Empfindungslosigkeit verbunden war, habe ich nicht untersucht. Jedenfalls geht aber wohl aus dem vollständigen Fehlen von Convulsionen und Lähmungserscheinungen hervor, dass die Einwirkung des Conylens auf den Organismus mit jener des Coniins nichts gemein hat? Nach zwei Stunden hatte sich das Thier wieder vollständig erholt und frass dargebotenes Gras und Kohlblätter mit grossem Appetite. 1 Milligr. Coniin tödtete ein Roth-

kehlchen binnen $1/2$ Minute, 1 Milligr. Conylen bewirkte be zweiten Rothkelchen von derselben Brut keine wahrnehmb rung des Befindens.

Der weitere Gang der Arbeit erheischte die Darstellu grösseren Mengen Conylenbromid. Dieselbe wurde ebenf nau in der schon früher mitgetheilten Weise ausgeführt.

9 Grm. Conylenbromid wurden, um daraus Diacetyl darzustellen, in Befolgung der Wurtz'schen Methode mit 1 essigsaurem Siberoxyd, d. i. etwas mehr als 2 Aequivalen letzteren au 1 Aequivalent des ersteren und mit so viel E dass das ganze eine breiartige Mischung bildete, in eine eingetragen; es trat deutliche Erwärmung und gleichzeiti dung von Bromsilber ein. Um die Reaction zu unterstützen nun die Retorte an einen Kühlapparat angepasst und mit gerichtetem Halse in ein auf 120—140° C. erwärmtes Oelb gesenkt. Die Erwärmung wurde eine Stunde lang unterhal hierauf das Abdestilliren bei der gleichen Temperatur b und bei steigender Temperatur fortgesetzt. Es ging zue Mischung von Essigsäure und einem viel schwerer flüchtige und schliesslich, während das in das Retörtchen eingesenkt mometer einen nahezu constanten Siedepunkt von circa zeigte, der schwerflüchtige Körper allein ohne Beimischu Essigsäure über. Dieser Körper besitzt eine deutlich saur tion und einen pfeffermünzartigen Geruch. Die Bestimm spec. Gewichtes ergab bei 18,2° C. 0,98866.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab f Zahlen: 0,2350 Substanz gaben 0,5455 Kohlensäure und Wasser; woraus sich nachstehende procentische Zahlen er

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C . . . . | 63,31 | 63,15 |
| H . . . . | 9,24 | 8,77 |
| O . . . . | 27,45 | 28,08 |
| | 100,00 | 100,00 |

Die nebenangestellte Berechnung entspricht aber der mensetzung des Diacetylconylens.

Eine zweite mit 60 Grm. Conylenbromid ausgeführte tion lieferte 24 Grm. reines Diacetylconylen, die in nachst

Darstellung des Alkohols verwendet wurden. Sie wurden am gleichen Gewichte gepulverten Kalihydrat in ein tubu-letörtchen eingetragen. Nach einiger Zeit trat eine ziem-rke Erwärmung ein; die eingetretene Reaction wurde be indem das Retörtchen mit aufwärts gerichtetem Halse an ühlapparat angepasst und hierauf im Oelbade längere Zeit auf 120—140° C. erwärmt wurde. Die alsdann vorge-e Destillation begann erst bei einer Temperatur des Oel-on 230—240° C. und ging selbst bei dieser Temperatur träge vor sich. Hierbei ging zuerst ein ölartiger, sehr b gefärbter Körper und schliesslich in geringerer Menge rker weingelb gefärbte Flüssigkeit von sehr dickflüssiger enheit über. Die Menge der ersten dünnflüssigeren Partie eiläufig 5—6 Grm., während der dickflüssige Antheil nicht Grm ausmachte.

Analyse des dickflüssigen Oeles gab folgende Resultate: 143 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd ver-0,3560 Grm. Kohlensäure und 0,1450 Grm. Wasser. Diese ergeben aber die nachstehende procentische Zusammen-

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C . . . | 67,28 | 66,67 |
| H . . . | 11,16 | 11,11 |

beigefügte Berechnung entspricht der Formel $C_8''\left.\begin{matrix}H_{14}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.
dickflüssige Oel ist folglich Conylenalkohol.

Conylenalkohol stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar, die als Wasser ist. Er ist in Wasser fast unlöslich, in Wein-d Aether löslich und von schwach aromatischem Geruche. minder schwerflüchtige und dünnflüssige Antheil des De-wurde nun einer nochmaligen Rectification unterworfen, hierbei zuerst übergehende Portion gleichfalls der Analyse rfen.

selbe ergab folgende Zahlen:

155 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd ver-0,5593 Grm. Kohlensäure und 0,2206 Grm. Wasser.

Demgemäss ist die procentische Zusammensetzung:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C . . . | 70,87 | 71,11 |
| H . . . | 11,37 | 11,11 |

Die beigefügte Berechnung entspricht aber der Formel des Diconylenalkohols = $C_{16}H_{30}O_3$. — Dessenungeachtet scheint es mir unwahrscheinlich, dass die untersuchte Substanz Diconylenalkohol sein sollte; denn nach der Analogie mit dem entsprechenden Äthylenalkohol müsste der Diconylenalkohol schwerer flüchtig sein als der einfache Conylenalkohol, während das Gegentheil statt findet; vielleicht lag also hier eine zufällig dem Aequivalentverhältniss entsprechende Mischung von Conylenalkohol und Conylenäther vor.

Was die Darstellung des Conylenäthers betrifft, so konnte ich auf dem von Wurtz für die Darstellung des Aethylenäthers eingeschlagenen Umwege nicht zum Ziele gelangen, da mir zu wenig Material für die hierbei erforderliche Reihenfolge von Operationen zur Verfügung stand. Ebenso wenig gelang aber der Versuch den Aether direct durch Zersetzung des Bromides mittelst Aetzkali zu erhalten, wiewohl ein in dieser Richtung angestellter Versuch, den ich in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand beschrieben habe, mir den besten Erfolg zu versprechen schien. Ich erhielt vielmehr, als ich den dort beschriebenen Versuch im grösseren Massstabe wiederholte, Gemische von flüchtigen Körpern, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zum Theil beträchtlich höher, zum Theil beträchtlich tiefer als beim Conylenoxyd lag, und deren Trennung mir nicht gelang. Leider musste ich auch desshalb für den Augenblick darauf verzichten, das Verhalten des Conylenoxydes zu Ammoniak zu prüfen. Was aber das Verhalten des Conylenbromides zu Ammoniak betrifft, so lieferten die in verschiedener Weise ausgeführten Versuche keinerlei basische Körper. Sättigt man eine Auflösung von Conylenbromid in Weingeist mit Ammoniakgas und erwärmt die so erhaltene Mischung in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre längere Zeit im siedenden Wasser, so scheidet sich zwar Bromammonium in grosser Quantität aus, allein Zusatz von Wasser zu der weingeis

tigen Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung eines neutralen ölartigen Körpers, der immer noch sehr viel Brom enthält; vielleicht entsteht hierbei 1fach Bromconylen = $C_8H_{13}Br$?

## Neues Vorkommen von Schillerfels

zu Schriesheim an der Bergstrasse

von Dr. *C. W. C. Fuchs.*

(Eingesandt am 17. April 1864.)

Der Schillerfels, bekanntlich ein nur an wenig Orten, und stets untergeordnet vorkommendes Gestein, tritt auch an diesem neu untersuchten Fundorte nur in geringer Menge auf. Sein geognostisches Auftreten, sowie alle andern Eigenthümlichkeiten erinnern lebhaft an den Schillerfels des Harzes, welcher durch seine verhältnissmässig grosse Verbreitung und durch die genaue Untersuchung von Hausmann, Köhler und Streng, als Repräsentant dieser Gesteinsart betrachtet werden muss. Hier, im Odenwalde wird der Schillerfels von Granit und einem anderen Gesteine, wahrscheinlich Gabbro, begrenzt, gerade wie im Harz. Hier, wie dort, bildet das Gestein keine fest zusammenhängende Felsmasse, sondern findet sich mehr in Blöcken, welche der, dicht am Bergabhange hinströmende Bach mit fortwälzt und über die Thalsohle verbreitet, nur dass bei Schriesheim die noch anstehende Masse in eckig körnigen Gruss zersetzt ist, dessen einzelne Theile kaum einen Zoll im Durchmesser haben.

Petrographisch erscheint dieser Schillerfels als ein dichtes, einfaches Gestein von dunkelgrüner Farbe, welches dem von Streng so genannten „Serpentinfels" am nächsten steht [1]. In der dichten Masse liegen porphyrartig eingesprengte Schillerspathindividuen mit glänzenden Spaltflächen.

Der Schillerfels gehört, trotz seiner geringen Verbreitung, zu den geognostisch interessantesten Gesteinen, weil er einen tiefen Blick thun lässt in die Veränderungen, welchen die Gesteinswelt

1) A. Streng: Ueber den Gabbro und sogenannten Schillerfels des Harzes S. 10.

fortwährend durch die chemische Wirksamkeit des Wassers a
setzt ist. Er steht in engster Beziehung zu dem Serpentin,
chen man schon längst als ein Umwandlungsproduct verschie
Gesteine erkannte und in den er so allmälig übergeht, dass der S
lerstein, die dichte Varietät des Schillerspathes, welche den g
ten Theil der Gesteinsmasse bildet, ihrem äusseren Ansehen
nicht von Serpentin unterschieden werden kann und auch in
chemischen Zusammensetzung sich keine Grenze zwischen be
ziehen lässt. Andererseits scheinen die reineren, d. h. die T
erde freien Augitvarietäten unter gewissen Verhältnissen si
Schillerspath umzuwandeln; im Harz ist es der Protob
welcher offenbar nur eine Augitvarietät vorstellt, so
der Schillerfels ein Mittelglied eines grösseren Umwandlung
zesses darstellen würde. Das eine Endglied der Entwickl
reihe ist der Serpentin, das andere, ein augitreiches Gestei
welchem der Augit sich allmälig in Serpentin umwandelt, wi
das schon unlängst an einem italienischen Vorkommen eines
körnigen Gabbro nachwies [1]). Dort ist es der Diallag, welch
Serpentin übergeht, so dass noch beide Endglieder des Proz
neben einander vorkommen. Denkt man sich jenes Gestein
Monte di Braco mit vorwaltendem Augitgehalt und sehr fei
nig ausgebildet, so wird durch Umwandlung ein Gestein entst
ganz gleich dem Schillerfels des Harzes und dem des Odenw

Zur chemischen Analyse des Schillerfelses von Schries
ward ein hinreichend frisch erscheinendes Gestein ausgewählt,
sen spec. Gew. bei + 14° C. 2,82 betrug. Das Resultat
Analyse ist folgendes:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 41,44 | auf 100 berechnet | $SiO_2$ | 41,19 |
| $Al_2O_3$ | 6,63 | | $Al_2O_3$ | 6,58 |
| $Fe_2O_3$ | 13,87 | | $Fe_2O_3$ | 13,79 |
| FeO | 6,30 | | FeO | 6,26 |
| CaO | 7,20 | | CaO | 7,15 |
| MgO | 18,42 | | MgO | 18,30 |
| KO | 0,93 | | KO | 0,92 |
| NaO | 0,24 | | NaO | 0,24 |
| HO | 5,60 | | HO | 5,57 |
| | 100,63 | | | 100,00 |

1) Leonhard u. Geinitz: Jahrb. f. Mineralogie 1863 S. 343.

Sauerstoff-Quotient 0,793.

Zunächst ist zu bemerken, dass das Gestein Magneteisen fein ıgesprengt enthält. Ein Theil des hohen Eisengehaltes in der alyse muss daher diesem Minerale zugeschrieben werden. Nimmt ı nun an, dass alles Eisenoxyd von Magneteisen herrühre und echnet die dazu nöthige Menge Eisenoxydul, so findet man ) Proc., fast dieselbe Menge, welche durch die Analyse gefunwurde. Man darf daraus mit Recht schliessen, dass ein Theil Eisenoxydes nicht zum Magneteisen gehört, sondern zu den Gestein bildenden Silicaten, da dieselben jedenfalls, und wahrsinlich viel Eisenoxydul enthalten und darum nicht das Eisen ständig als Magneteisen vorhanden sein kann. Wir besitzen r kein Mittel die wahre Menge des Magneteisens in dem Gene festzustellen, denn die Partialanalyse, die nur in seltenen len als Grundlage von Berechnungen von Werth ist, ist hier ız unzulässig. Jede hinreichend starke Säure, welche das Mageisen lösen kann, wird stets eine bedeutende Menge der Silie zersetzen. Auch eine mechanische Sonderung ist nicht möglich, es nicht gelingt das Magneteisen vollständig und rein aus dem steinspulver mit dem Magnete auszuziehen.

Der geringe Wassergehalt des Gesteines, welcher nur 5,6 ›c. beträgt, während reiner Schillerspath mindestens 12 Proc. hält, sowie die grosse Menge Thonerde und Kalk, welche im illerspath und Schillerstein nur in geringer Menge vorkommen, ıten darauf hin, dass das Gestein nur dem Ansehen nach ein einıes Aggregat von dichtem Schillerstein und krystallinischem Schilspath oder Protobastit ist, wahrscheinlich aber noch einen nicht ennbaren Feldspath beigemengt enthält. Der Feldspath muss len kalkreichen gehören und wenn wir die Analogie mit dem Har-Schillerfels festhalten, müssen wir auf Anorthit schliessen. Das stein von Schriesheim würde danach, wie der Schillerfels oder pentinfels des Harzes, aus einem sehr feinkörnigen Gemenge ı Anorthit mit dichtem Schillerstein oder Serpentin und Schilspath oder Protabastit bestehen, welchem noch Magneteisen innig igemengt ist. Damit stimmen auch die von Streng ausgeführn Analysen des Schillerfelses von der Baste überein.

Die Bestimmung der Mengenverhältnisse der einzelnen mengtheile hat bei dieser complicirten Zusammensetzung s Schwierigkeit. Wenden wir die von Streng befolgte Bei nungsweise an [1]) so muss aus dem Kalkgehalte zunächst Anorthit berechnet werden, wobei ich die von Streng ang bene Zusammensetzung des Anorthites aus dem Schillerfels der Baste zu Grunde lege. Von dem Sauerstoffgehalte des rückbleibenden Theiles wird noch der, aus dem Wassergehalt rechnete Sauerstoffgehalt des Serpentins abgezogen und der ist dann der Sauerstoffgehalt des Magneteisens.

| Analyse des Gesteins | | Anorthit aus CaO berechnet. | abgezogen bleibt: |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 41,44 | 15,86 | 25,58 |
| $Al_2O_3$ | 6,63 | 10,80 | — |
| $Fe_2O_3$ | 13,87 | 0,83 | 9,70 |
| FeO | 6,30 | — | 6,30 |
| CaO | 7,20 | 7,20 | — |
| MgO | 18,42 | — | 18,42 |
| KO | 0,93 | 0,42 | 0,47 |
| NaO | 0,24 | 0,28 | |
| HO | 5,60 | 1,98 | 3,72 |
| | 100,63 | 37,37 | |

| | Sauerstoffgehalt | | Sauerstoff des Serpentins | bleibt | Sauerstoff des Protobastites |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 13,64 | | 8,11 | 5,53 | 5,53 |
| $Al_2O_3$ | — | | | | |
| $Fe_2O_3$ | 2,90 | | | | |
| FeO | 1,40 | | | | |
| CaO | — | | | | |
| MgO | 7,36 | 11,74 | 6,93 | 4,81 | 3,02 |
| KO, NaO | 0,08 | | | | |
| HO | 3,30 | | | | |

Berechnet man daraus die procentische Menge der einz Gemengtheile, so findet man, dass das Gestein aus

| | |
|---|---|
| 37,37 | Anorthit |
| 18,97 | Protobastit oder Schillerspath |
| 36,94 | Serpentin oder Schillerstein |
| 5,76 | Magneteisen besteht |
| 99,04 | |

1) Ueber den Gabbro und sog Schillerfels S. 32.

Berechnung des Serpentinfelses von Streng ergab:

| | |
|---|---|
| 41,5 | Anorthit |
| 5,19 | Magneteisen |
| 17,80 | Protobastit |
| 35,68 | Serpentin |
| 100,17 | |

ie petrographische Zusammensetzung jener Varietät vom
d des Schillerfelses von Schriesheim fast ganz dieselbe ist.
t dieser genauen Uebereinstimmung lege ich der Berech-
h einen geringeren Werth bei; man bedenke nur, wie die
Aenderung der chemischen Zusammensetzung in Folge
m sichtbaren Verwitterung, wodurch der Kalkgehalt ver-
ler die Kieselsäuremenge vermehrt würde, ein ganz an-
sultat in der Berechnung liefert und in ähnlicher Weise
leine Aenderungen, die nicht immer mit in Betracht ge-
rden können. Wenn also auch die durch Berechnung
 procentische Menge der einzelnen Bestandtheile nicht
iche Verhältniss genau darstellen sollte, so wird man doch
nen weiteren Beweis für die frühere Behauptung entneh-
en, dass das Gestein nur scheinbar ein einfaches sei, in
t aber, wie der Schillerfels des Harzes, aus Anorthit,
ein (Serpentin) Schillerspath und Magneteisen bestehe.

## Constitution organischer Verbindungen und Entstehung homologer Körper.

Von M. Dr. *Friedrich Rochleder* [1].
hem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Januar 1864)

habe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften eine Ab-
im Jahre 1853 vorzulegen die Ehre gehabt, in welcher
e Ansichten über die Constitution der organischen Ver-
 ausgesprochen habe. Sie befindet sich abgedruckt in
ngsberichten der kaiserl. Akademie, December 1853.

---

[1] Sonder-Abdruck aus dem XLIX. Bande der Sitzungberichte der
ademie der Wissenschaften, vom Verf. eingesandt.

Es ist bei dem ununterbrochenen Fortschritte der Wissenschaft eine Nothwendigkeit, dass sich diese Ansichten ändern, dass neue Ansichten die Stelle der früheren einnehmen.

In der erwähnten Abhandlung habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass homologe Verbindungen diejenigen sind, in welche Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, ich habe gesagt, dass Aethyl nichts anderes sei als Methyl, in dem ein Aequivalent Wasserstoff substituirt ist durch ein Aequivalent Methyl. Dass die Essigsäure Ameisensäure sei, in der ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl vertreten ist, ergab sich daraus als nothwendige Folge.

Kolbe hat im Jahre 1854 diese Ansicht ebenfalls ausgesprochen. Ich schreibe diese Zeilen keineswegs, um hier einen Prioritätsstreit in's Werk zu setzen. Kolbe war durch seine Arbeiten, die eben so mühevoll als lohnend waren, zu dieser Ansicht geführt worden, und Niemand weiss diese Arbeiten mehr zu schätzen als ich, allein ich finde mich genöthigt davon zu sprechen, weil Herr Erlenmeyer in einer „Bemerkung zu einem Vortrage von Carius über die Ursache der Homologie" in der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie [1]), die er unter Mitwirkung von Fachmännern herausgiebt, den Herrn Professor Kolbe als den Ersten bezeichnet, der diese Ansicht ausgesprochen habe (im Jahre 1854). Dass Kolbe seine Ansicht, zu welcher er durch seine Arbeiten gekommen war und geführt wurde, kurz nach mir und ohne meine Abhandlung noch gelesen zu haben, aussprach, kann keinen Grund zu Reclamationen von meiner Seite geben, wohl aber fühle ich mich berechtigt, dem Herrn Erlenmeyer zu rathen, ehe er Geschichte schreibt, vorerst Geschichte zu lernen [2]).

1) Bd. VI. 627 D. R.

2) Hr. Prof. Rochleder hat die volle Berechtigung mich (durch den ausgesprochenen Rath) zu tadeln. Auch wenn ich nicht die Absicht hatte Geschichte zu schreiben, — denn die Bemerkung auf S. 627 im Band VI dieser Zeitschrift, „dass diese Ansicht schon früher im Jahre 1854 von Kolbe ferner im Jahre 1860 geäussert worden ist," wird wohl jeder Unbetheiligte für

Nachdem Kolbe die ebenso einfache als wahrscheinliche Ansicht ausgesprochen hatte, dass die Ameisensäure nichts als Kohlensäure sei, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch Wasserstoff ersetzt sei, schien es mir angezeigt, diese Anschauungsweise consequent durchzuführen.

Wenn die Ameisensäure nicht das Radical $C_2HO_2$, sondern das Radical $C_2O_2$ enthält, einerseits mit einem Aequivalent Wasserstoff, anderseits mit einem Aequivalent Sauerstoff verbunden, so ist es gerechtfertigt zu sagen, das Methyl ist nicht das Radical des Holzgeistes oder Methyloxydes, sondern das Methyloxyd und der Holzgeist enthalten das von $C_2O_2$ abgeleitete Radical $C_2H_2$, in dem Methyloxyd einerseits mit einem Atom Wasserstoff, andrerseits mit einem Atom Sauerstoff verbunden, d. h. die Formel des Methyloxydes ist $H^\frown C_2H_2^\frown O$, die des Holzgeistes $H^\frown C_2H_2^\frown OOH$.

Niemand hält das Zinnoxydul für das Radical des Zinnoxydes, obwohl es durch Zufuhr von Sauerstoff in Zinnoxyd übergeht

eine mehr nebensächliche ansehen —, auch wenn ich darin nicht wie Herr Prof. Rochleder angiebt gesagt habe, dass Kolbe der Erste gewesen, welcher diese Ansicht ausgesprochen, sondern nur andeuten wollte, dass dieselbe schon früher als von Carius von Kolbe geäussert worden sei, so ist damit für mich als Redacteur keineswegs eine Entschuldigung für den Umstand begründet, dass ich die Abhandlung von Rochleder in der That gar nicht gekannt habe. Ja ich kann für mich als Redacteur nicht einmal das als Entschuldigung anführen, dass die Abhandlung von Rochleder in keine der mir bisher zugänglich gewesenen Fachzeitschriften übergegangen, und dass das Referat über diese Abhandlung im Jahresberichte 1854 von Liebig und Kopp auf S. 373 nichts von der Entstehung homologer Radicale durch Substitution von Wasserstoff durch Methyl enthält, ich kann zuletzt selbst das nicht als Entschuldigung aufführen, dass Rochleder nur von homologen Radicalen spricht, während es sich im vorliegenden Fall um die Homologie von frei existirenden Verbindungen handelt.

Ich hätte als Redacteur, das gestehe ich zu, die Existenz der Abhandlung und die von Rochleder ausgesprochenen Ansichten kennen und bei meiner Bemerkung zu dem Vortrage von Carius neben der Kolbe'schen Ansicht berücksichtigen sollen. Durch dieses Zugeständniss hoffe ich den von mir als Redacteur begangenen Fehler, der freilich schon von Herrn Prof. Rochleder corrigirt ist, diesem gegenüber wieder gut gemacht zu haben

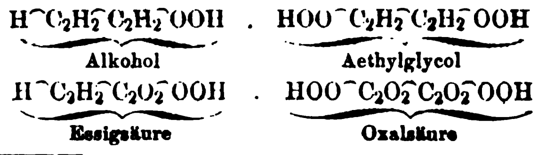
E.

und das Zinnoxyd durch Verlust von Sauerstoff zu Zinnoxydu wird. Es ist nun ebensowenig gerechtfertigt von einem Radica Methyl zu sprechen. Das Radical Methyl kann nur als Verbindung des Radicales $C_2H_2$ mit einem Aequivalent Wasserstoff angesehen werden, [1]) wie das Sumpfgas als eine Verbindung des Radicales $C_2H_2$ mit 2 Atomen Wasserstoff.

Dem zu Folge muss die Essigsäure $H^\frown C_2H_2C_2O_2^\frown OOH$, der Weingeist $H^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown OOH$ geschrieben werden. Es entstehen also die homologen Verbindungen, indem das zweiatomige Radical $C_2H_2$ sich in die Verbindungen einschiebt.

Die Untersuchungen von Kolbe über die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und einem Alkalimetalle auf organische Substanzen, die von Catton mit Erfolg weiter ausgedehnt wurden, sprechen zu Gunsten dieser Ansicht.

Wirkt Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium auf Alkohol, so entsteht Milchsäure $O^\frown C_2O_2^\frown O$ und $H^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown OOH$ wirken in der Weise, dass ein extraradicales Sauerstoffatom der Kohlensäure sich mit dem extraradicalen Wasserstoffatom des Alkohols zu Wasser verbindet, während das zweite extraradicale Sauerstoffatom mit dem Kohlensäureradicale verbunden bleibt, das sich an das Radical $C_2H_2$ des Alkohols anlegt. $HOO^\frown C_2O_2^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown OOH$ ist Milchsäure, nach einer Seite eine einbasische Säure, nach der andern Seite ein einatomiger Alkohol, wie Wislicenus bewiesen hat. Ganz analog ist die Zusammensetzung der Oxyessigsäure: $HOO^\frown C_2O_2^\frown C_2H_2^\frown OOH = C_4H_4O_6$. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumamalgam wird die Kohlensäure reducirt, das Radical $C_2O_2$ schiebt sich in die Zusammensetzung des Alkohols ein. $C_2O_2 + H^\frown C_2H_2, C_2H_2^\frown OOH$ giebt $H^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown C_2O_2^\frown OOH = C_6H_6O_4$ oder Propionsäure. Demnach stellt sich die Beziehung des Alkohols und des Aethylglykols einfach dar:



$H^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown OOH$ . $HOO^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown OOH$

Alkohol — Aethylglycol

$H^\frown C_2H_2^\frown C_2O_2^\frown OOH$ . $HOO^\frown C_2O_2^\frown C_2O_2^\frown OOH$

Essigsäure — Oxalsäure

1) Vgl. Kolbe's Lehrbuch d. org. Chem. I. 18 u. 19. *E.*

$HOO^\frown C_2H_2^\frown C_2O_2^\frown OOH$

Oxyessigsäure als Zwischenglied.

Ich habe in der oben erwähnten Abhandlung von lückenhaften Verbindungen gesprochen. Dieser Ausdruck ist durch Jahre hindurch nicht weiter gebraucht worden, erst in letzter Zeit hat sich Wurtz desselben bedient und ebenso Kekulé. Ich habe an meiner im Jahre 1853 gegebenen Vorstellung einige Aenderungen für nöthig gefunden.

Ich glaube, dass man zwei Classen von Verbindungen unterscheiden muss, die durch die Leichtigkeit, womit sie Elemente direct aufnehmen, um in constantere Verbindungen überzugehen, sowie durch ihre leichte Veränderlichkeit vor andern Substanzen sich auszeichnen [1]).

Die eine Classe dieser Körper besteht aus Substanzen, welche nicht vollkommen gesättigt erscheinen, die wirklich lückenhaft sind.

Cyan ist eine Verbindung von einem Atom des fünfatomigen Stickstoffes mit $C_2$ das vieratomig ist und erst durch Aufnahme von K oder sonst einem Metall oder H wird auch die fünfte Affinitätseinheit des Stickstoffes gesättigt, es entsteht $N\left\{\begin{matrix}C_2\\H\end{matrix}\right.$ oder $N\left\{\begin{matrix}C_2\\M.\end{matrix}\right.$ Die Cyansäure $N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right.$ ist eine lückenhafte Verbindung, es können die beiden mit dem fünfatomigen Stickstoff verbundenen Substanzen, das zweiatomige Kohlensäureradical und der Wasserstoff nur 3 von 5 Affinitätseinheiten sättigen. Die zweite Classe ist nach meiner Ueberzeugung ganz davon verschieden. Da finden sich keine Lücken vor, es sind dagegen in den dahin gehörigen Körpern Radicale enthalten, die ich in einander geschobene Radicale nennen möchte. Als Beispiel mögen der Essigsäurealdehyd und die Acrylsäure sammt den abgeleiteten Körpern dienen.

1) Ich habe mich überzeugt, dass Pectin durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff aufnimmt; mit der Untersuchung dieses Vorganges bin ich eben beschäftigt.

Die Entstehung von Aldehyd = $C_4H_4O_2$ durch Destill von ameisensaurem und essigsaurem Alkali, durch Entziehung 2 Aequivalenten Wasserstoff aus Alkohol = $H^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2$ der leichte Uebergang in Essigsäure $H^\frown C_2H_2^\frown C_2O_2^\frown OOH$ durch nahme von 2 Atomen Sauerstoff erklären sich gleich ei wenn man die Zusammensetzung des Aldehydes durch die F $H^\frown C_2 \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ ausdrückt. Der Aldehyd ist dieser Formel nac Hydrat, wie der Alkohol oder die Essigsäure, er enthält Affinitätseinheiten seines Kohlenstoffkernes durch ein Atom serstoff, ein Atom Sauerstoff und ein Atom des zweiatomigen dicales $C_2H_2$ neutralisirt. Allein es gelingt leicht das inein geschobene Radical in $C_2H_2$ und $C_2O_2$ oder $C_2H_2$ und $C_2H_2$ Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff oder Sauerstoff überzuf Tritt $H_2$ an den vieratomigen Kohlenstoffkern, so entsteht das atomige Radical $C_2H_2$ und aus

$H^\frown C_2 \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ wird $H^\frown C_2H_2^\frown C_2H_2^\frown OOH$.

Wird $O_2$ zugeführt, so entsteht aus

$H^\frown C_2 \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ die Essigsäure $H^\frown C_2H_2^\frown C_2O_2^\frown OOH$.

Der Aldehyd der Propionsäure ist consequent nach der F $H^\frown C_2H_2^\frown C_2 \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt. Der damit gleich zusar gesetzte Allylalkohol würde in seiner Constitution der F $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H\end{matrix}\right\} C_2 \Big\}$ $C_2H_2^\frown OOH$ entsprechen. Alle vier Affinitätseinheit Kohlenstoffkernes sind hier durch 1 Aequivalent H, das zw mige Radical $C_2H_2$ und durch das zweite Aequivalent des cales $C_2H_2$, das nach der andern Seite mit 1 Atom Sauersto bunden ist, gesättigt. Der ungemein leichte Uebergang des alkohols in Propylaldehyd ist nach der von diesem Aldehyd benen Formel $H^\frown C_2H_2^\frown C_2 \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ von selbst erklärlich, es find einfache Verschiebung eines Wasserstoff- und eines Sauerst mes Statt.

Die Ueberführung desselben in Propylalkohol gelingt desshalb wie die des Propylaldehydes in diesen Körper durch directe Wasserstoffzufuhr.

Die Constitution der Acrylsäure wird demnach durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 \Big\} C_2O_2{}^\frown OOH$ repräsentirt. Es ist daraus die leichte Spaltung in Essigsäure und Ameisensäure unter Einwirkung von Alkalihydraten ersichtlich.

Die Entstehung des Acetons aus Essigsäure führt zu der Formel

$$H^\frown C_2H_2{}^\frown C_2 \left\{\begin{matrix} C_2O_2{}^\frown H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

. Durch Aufnahme von $H_2$ entsteht daraus

$$H^\frown C_2H_2{}^\frown C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_2{}^\frown OOH \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

ein vom Propylalkohol $H^\frown C_2H_2{}^\frown C_2H_2{}^\frown C_2H_2{}^\frown OOH$ verschiedener Körper, der durch Oxydation wieder in Aceton übergeht.

(Die Fähigkeit des Acetons, sich mit doppelt schwefligsaurem Alkali zu verbinden, die ich damals durch das Experiment nachgewiesen hatte, als die öfter erwähnte Abhandlung über die Constitution der organischen Verbindungen publicirt wurde und sich daselbst angemerkt findet, ist später noch von zwei Chemikern entdeckt worden.)

Es muss übrigens noch ein von dem Aceton, dem Propylaldehyd und Allylalkohol verschiedener Körper $C_6H_6O_2 = H^\frown C_2H_2{}^\frown C_2O_2{}^\frown C_2H_2{}^\frown H$ existiren, ausser dem Aether des Propylglykols der $= O^\frown C_2H_2{}^\frown C_2H_2{}^\frown C_2H_2{}^\frown O$ ist.

Die Bildung von homologen Körpern scheint in den Pflanzen in zwei auf einander folgenden Perioden unter Umständen in drei Phasen vor sich zu gehen.

Denken wir uns die Ameisensäure, entstanden aus Wasser und Kohlensäure, die ihren Sauerstoff ausser dem Radicale abgegeben hat, so wird die Essigsäure daraus nicht entstehen, indem $C_2H_2$ in die Zusammensetzung der Ameisensäure eingeht, sondern aus Ameisensäure wird Methylalkohol entstehen und aus diesem durch Aufnahme von $C_2O_2$ die Essigsäure u. s. w. Ebenso kann aus

Ameisensäure durch Aufnahme von $C_2O_2$ die Oxalsäure sich bilden und diese die entsprechenden Veränderungen durch Reduction erleiden.

Neben den Reductionsprocessen, welche in einer Auswechslung von Sauerstoff gegen Wasserstoff bestehen, wodurch z. B aus Ameisensäure Methylalkohol gebildet wird, aus Nelkensäure $= C_{20}H_{12}O_4$ der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ entsteht u. s. w., gehen noch andere Reductionserscheinungen vor sich, die in einer reinen Sauerstoffentziehung bestehen. So wird Weinsäure zu Aepfelsäure in den Früchten von *Sorbus aucuparia* (Liebig), in dieser Weise entsteht die Bernsteinsäure neben der Aepfelsäure in dem Kraut des Wermuths. So bildet sich in den Gewürznelken wahrscheinlich aus dem Caryophyllin $= C_{20}H_{16}O_2$ eine Portion des sauerstofffreien Oeles $= C_{20}H_{16}$.

Auch directe Aufnahme von Wasserstoff hat in den Pflanzen Statt. So wird aus Angelicasäure die neben ihr gefundene Valeriansäure in einigen Pflanzen entstanden gedacht werden müssen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei den Versuchen, die Kolbe und Catton angestellt haben, es in allen Fällen gleichgiltig ist, ob Kohlensäure auf eine Substanz bei Gegenwart von Kalium oder Natrium, Calcium oder Magnium einwirkt. Versuche werden das bald entschieden haben. Es ist dieses vielleicht der Weg zur Erkenntniss, warum manche Verbindungen in den Pflanzen nicht ohne die Gegenwart gewisser Bodenbestandtheile gebildet werden können, warum in manchen Pflanzen Kali durch Natron oder Kalk durch Bittererde ersetzt werden kann, in anderen nicht.

So sehr ich überzeugt bin, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes doppelt so hoch ist, als es früher angenommen wurde, dass also das, was ich in diesen Zeilen durch $C_2$ ausgedrückt habe, richtiger durch C oder C bezeichnet wird, so habe ich doch anderseits aus guten Gründen die Verdoppelung des Sauerstoffatomgewichtes nicht acceptirt. So lange es Salze in Menge giebt, die 3 oder 5 oder 7 u. s. w. Atome HO enthalten, so lange man wegen der Menge von Krystallwasser die Formeln solcher Salze verdoppeln müsste, wogegen alle anderen Gründe sprechen, so lange ist es nicht angezeigt, das Wasser $H_2O$ zu schreiben. Wenn ein

gewendet wird, wie Buttlerow gethan hat, dass nicht einzusehen ist, wodurch ein Atom Wasser, wenn diess HO ist, mit anderen Oxyden, die vollkommen gesättigte Verbindungen darstellen, zu einem Ganzen zusammengehalten wird, so ist darauf zu erwiedern, dass die Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffes und des Wassers es denn doch nicht erklären würde, warum das saure oxalsaure Kali sich mit Oxalsäurehydrat oder das schwefelsaure Kali mit schwefelsaurer Thonerde verbinden kann. Was hält in dem Doppelsalz von Cyankalium mit Jodquecksilber die beiden Salze zusammen? Wenn O oder S u. s. w. mit einem Elemente oder Radicale verbunden sind, so legen sich andere Verbindungen, die O oder S extraradical enthalten, an, weil O oder S durch die Verbindung mit einem elektro-negativen Elemente oder Radicale elektro-positiv, durch Verbindung mit einem elektro-positiven Elemente oder Radicale elektro negativ werden. O mit K verbunden und O mit H verbunden machen, dass das Kalihydrat bestehen kann, indem das an K und das an H gebundene O nicht gleichwerthig sind.

In dieser Beziehung könnte allerdings das Kalihydrat KΘH geschrieben werden. Aber aus demselben Grunde kann Wasser nicht HΘH oder Kali KΘK geschrieben werden, denn Θ, welches mit einem Aequivalent K oder H verbunden ist, kann nicht elektro-positiver oder negativer sein als Θ, welches mit einem zweiten Atom Kalium oder Wasserstoff vereinigt ist

Wenn Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ und Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ und Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ geschrieben wird, so ist nicht einzusehen, warum Wasser und Alkohol mit Chlorphosphor neben Oxychlorphosphor 2 Aequivalente Salzsäure oder 1 Aequivalent Chloräthyl geben, während Aether sich nicht ändert, wenn er mit Chlorphosphor behandelt wird. Da, wie das Verhalten des Weingeistes zeigt, die geringe Affinität des Aethyls zum Chlor nicht die Ursache sein kann, so ist bei der gleichen Anordnung es unbegreiflich, warum Aether mit Chlorphosphor nicht zwei Aequivalente Chloräthyl liefert. Wo fertiges Wasser vorhanden ist, dort wirkt der Chlorphosphor, wo es nicht vorhanden ist, kann er nicht darauf wirken Diese Erklärung scheint

mir einfach. Die Verdoppelung des Wassers zu $H_2\Theta$, wei meist in dieser Masse wirkt, würde uns nöthigen z. B. die Formel Bittermandelöls zu verdreifachen, weil es zu 3 Atomen mit moniak in Wechselwirkung tritt; dass man die Formeln der serfreien Säuren und Oxyde verdoppelt, ist keine Nothwendigl und nachdem die Körper zu einander eine um so grössere Af tät haben, je verschiedener ihre Grundeigenschaften sind, so is die nothwendige Folge, dass sich ein Körper nicht einfach sich selbst verbinden kann, sondern nur mit einer Portion, die d Verbindung mit einem andern ihre Natur verändert hat. Sa stoff kann sich nicht mit Sauerstoff, aber mit Wasser, mit Ba mit Kali u. s. w. vereinigen.

Dass die wasserfreien Säuren nicht die Eigenschaften ha die wir an den Hydraten finden, dass viele davon mit Basen nicht direct vereinigen, beweist weiter nichts, als dass die Ve dung zweier Körper andere Eigenschaften hat, als jeder der den Körper für sich. $NO_5$ hat andere Eigenschaften als $NO_4$ (oder $NO_4\Theta H$, wenn man es so schreiben will). $NO_5OK$ $NO_4\Theta K$ hat andere Eigenschaften als $NO_5CaO$ u. s. w. Dass Verbindungen durch Substitution leicht sich darstellen lassen, direct nicht zu erhalten sind, ist gewiss. In einem Hydrat ist Wasser leicht substituirbar durch eine Base KO, NaO u. s Wir können Chlor nicht direct mit Kohlenstoff verbinden, leicht durch Chlor den Wasserstoff in einer Verbindung des I lenstoffes mit Wasserstoff substituiren und so eine Verbindung Kohlenstoffs mit Chlor darstellen, die sich direct nicht gewinnen l

---

## Dr. *Rud. Wagner.* Ueber die Rufimorsäure [1]).

Durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Moringerbsäure oder Maclurin entsteht eine rothgefärbte Säure, von mir im Jahre 1850 entdeckt und mit dem Namen Rufi säure bezeichnet wurde. Die analytischen Ergebnisse und

---

1) Ein von dem Verf. eingesandter Separatabdruck aus Dingler's Journal.

er Eigenschaften der neuen Säure erweckten in mir damals danken, dass die Rufimorsäure mit der kurze Zeit vorher la Rue untersuchten Carminsäure identisch sein möchte. h schloss meine Abhandlung (Journal für praktische Chemie, I S. 468) mit den Worten: „Später anzustellende verglei- Versuche mit der aus der Cochenille und dem Kermes ellten Carminsäure werden zeigen, ob beide Säuren in der identisch sind." Die veränderte Richtung meiner Studien in chsten Jahren gestattete mir nicht, die chemische Untersuchung aufzunehmen; praktische Versuche, von mir und Techni- m dem Gebiete der Färberei, lehrten dagegen, dass die säure, welche mit Leichtigkeit in grosser Menge dargestellt kann, auf animalisirtem Baumwollzeuge Farben hervor- die den Krappfarben ähnlich sind; doch stehen sie letzte- ch. Im Jahre 1859 erlaubte es mir meine Zeit, mich von dem Studium der Rufimorsäure hinzugeben. Ich fand hier- r bald, dass die meisten der Eigenschaften der neuen Säure en der Carminsäure nicht übereinstimmten, dass dagegen nlichkeit mit der von Robiquet entdeckten Rufigallussäure ortrat, dass ich meine Untersuchung zunächst auf letztere te. Die Ergebnisse meiner Arbeit sind in den Verhand- der physikalisch-medicinischen Gesellschaft (1859) Bd. X eröffentlicht. Bei der Untersuchung der bei 110° C. ge- ten Rufimorsäure erhielt ich Zahlen für den Kohlenstoff asserstoff, welche mich auf folgende procentische Zusam- ung führten:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 54,8 |
| Wasserstoff . . . . | 4,0 |
| Sauerstoff . . . . | 41,2 |
| | 100,0 |

ese Zahlen würden der Formel $C_{16}H_7O_9$ oder $C_{16}H_6O_8,HO$ chen. Durch Trocknen bei einer Temperatur über 110° s Wasseratom vielleicht entfernt werden können, wodurch Formel $C_{16}H_6O_8$ erhielte. Die Rufimorsäure und die Ru- äure würden in diesem Falle einer homolgen Reihe ange-

| | |
|---|---|
| Rufimorsäure | $C_{16}H_6O_8$ |
| Rufigallussäure | $C_{14}H_4O_8$. |

Lässt man dagegen die Formel $C_{14}H_7O_8$ für die bei 100° getrocknete Rufimorsäure gelten, so würde sich die Rufigallussäure atomistisch von der Rufimorsäure dadurch unterscheiden, dass erstere 3 Atom Wasserstoff weniger enthält

Die Zersetzungsproducte beider Säuren machen es höchst wahrscheinlich, dass hierbei Körper der Chinonreihe sich bilden.

Als ich daran gehen wollte, die beiden rothen Säuren in Hinsicht auf Färberei und Zeugdruck einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, wozu mir bereits die Mitwirkung einer Kattundruckerei zugesichert war, betraten die rothen und violetten Theerfarbstoffe die industrielle Arena, um in dem kurzen Zeitraum von drei Jahren eine Umwälzung in der Färberei hervorzurufen, die ihres Gleichen in der Geschichte der Technologie nicht hat. Unter solchen Auspicien zog ich es vor, auf eine weitere Untersuchung der Rufimorsäure zu verzichten.

Ich stimme mithin vollständig mit Bolley überein, dass Rufimorsäure und Carminsäure verschiedene Substanzen sind. Zu dem gleichen Resultate ist übrigens vor Jahren schon Dr. Hugo Müller in London gelangt, wie mir derselbe bei Gelegenheit der internationalen Ausstellung im Sommer 1862 mittheilte.

Würzburg im März 1864.

---

## Dr. *E. Fischer.* Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Einfach-Chlorkohlenstoff.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I. 123.

Bei der wiederholten Darstellung grösserer Mengen von Einfachchlor-Kohlenstoff aus dem Anderthalbchlorkohlenstoff nach der Methode von Geuther [1]) mittelst Zink und Schwefelsäure, beobachtete Verf., dass aus dem einfach Chlorkohlenstoff bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs noch ein flüchtiges Product entsteht. Bei der Rectification blieb das Thermometer, ehe es auf 122° stieg, immer eine Zeitlang bei 90° stehen. Verf. vermuthete, dieses flüchtigere Product möchte ein gechlortes Aethylen

1) Ann. Chem. Pharm. CVII, 212.

ein. Er wurde in dieser Vermuthung bestärkt durch eine Vergleichung der Siedepunkte der Körper, welche bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Elaylchlorür und die einfach gechlorte Verbindung desselben entstehen.

Sie zeigen folgendes Verhältniss:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1) $C_2H_3Cl$ | Siedepunkt | — 15° bis | — 18° |
| 2) $C_2H_2Cl_2$ | „ | 35° „ | 40° |
| 3) $C_2HCl_3$ | „ | ? | |
| 4) $C_2Cl_4$ | „ | | 122° |

Würde der Siedepunkt von 3) ebensoweit abweichend angenommen von 2) als 2) von 1), so würde er bei 85° bis 90° liegen müssen. In dieser Voraussetzung wurde das nach wiederholten Rectificationen zwischen 87° und 90° Uebergehende für sich gesammelt und analysirt.

*Analyse* 0,3157 grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 18,5 Proc. Kohlenstoff und 1,08 Proc. Wasserstoff.

0,22625 grm. Substanz lieferten 80,0 Proc. Chlor.

Daraus berechnet sich die Formel $C_2HCl_3$

| | Kohlenstoff | Wasserstoff | Chlor |
|---|---|---|---|
| gefunden | 18,5 | 1,08 | 80,0 |
| berechnet | 18,2 | 0,8 | 81,0 |

*Eigenschaften.* Oelige in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Substanz von einem dem des Chlorkohlenstoffs ähnlichen Geruch, zersetzt sich leicht an der Luft unter Salzsäurebildung.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass die entsprechende Bromverbindung $C_2HBr_3$ nach Lennox [1]) aus Bibromäthylenbromür mit weingeistigem Kali erhalten bei 130° siedet. Die Siedepunktsdifferenz dieser und der Chlorverbindung = 42° sei nahezu dieselbe wie die zwischen dem Aethylenchlorür und Bromür = 44°.

---

## E. *Fischer* und *A. Geuther.* Ueber die Einwirkung von Einfach-Chlorkohlenstoff auf Aethernatron.

Jenaische Ztschr f. Med. u. Naturw. I, 47.

Die Verff. theilen mit, dass sie bei dieser Einwirkung in Wasser unlösliche ölförmige und in Wasser lösliche Producte erhalten haben.

1) Ann. Chem. Pharm. CXXII 122 und diese Ztschr. IV, 715.

Die ersteren bestanden wesentlich aus Dichloressigsäure-Aethyläther, dem sie die Formel $C_4H_6Cl_2O_4$ gaben und ausserdem aus einer geringeren Menge eines Körpers, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich die Formel $C_8H_{16}Cl_2O_8$ zukomme.

Das in Wasser lösliche Product war Aetherglyoxylsäure-Natron, welches sie durch die Formel $C_6H_{14}O_7NaO$ ausdrücken.

*Ausführung der Versuche.* Um eine möglichst concentrirte Lösung von Aethornatron zu bekommen, haben die Verf. Röhren, die an einem Ende geschlossen, am andern etwas ausgezogen waren, zu $^1/_3$ mit absolutem Alkohol gefüllt und dann das Natrium allmälig eingetragen. Wenn der Inhalt anfing dicklich zu werden, brachten sie die Röhre in siedendes Wasser. Sie verhüteten den Luftzutritt durch einen lose aufgesetzten Kork und erhielten so ein vollkommen farbloses Product. Nach dem Erkalten der Röhren wurde der Chlorkohlenstoff zugegossen und dieselben sofort zugeschmolzen. Auf je 4 grm. Natrium wurden 7 grm. Chlorkohlenstoff angewendet, ein Gewichtsverhältniss, bei welchem nahezu auf 1 Mgt. Chlor 1 Mgt. Natrium kommt.

Schon nach kurzem Erhitzen der Röhren auf 100° findet beträchtliche Ausscheidung von Chlornatrium statt. Um die Reaction zu vollenden, wurde 12—18 Stunden auf 100° bis 120° erhitzt. Es war dann eine geringe Bräunung eingetreten, in der Röhre war eine mässige Spannung vorhanden von einem mit blauer nicht leuchtenden Flamme brennenden Gas, nach den Verff. wahrscheinlich Kohlenoxyd.

Der Röhreninhalt zeigte in den meisten Fällen alkalische, selten neutrale Reaction. Der flüssige Theil wurde vom Chlornatrium durch ein Filter getrennt und dieses mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat ist Alkohol mit einem durch Viel Wasser abscheidbaren öligen Körper. Auch das wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschene Chlornatrium lieferte beim Kochen mit Wasser noch überdestillirendes Oel.

Zu der in der Retorte von dem flüssigen Theil zurückbleibenden syrupförmigen braun gefärbten Flüssigkeit fügte man ebenfalls Wasser und kochte so lange, bis die sich auch hier abscheidende

Oeltropfen mit dem Wasser übergegangen waren. Dann filtrirte man die in der Retorte bleibende Flüssigkeit, um sie von einem braunen harzartigen Körper zu trennen.

*1) Untersuchung der ölförmigen Producte.*

Die bei den verschiedenen Destillationen gesammelten Oele wurden gesammelt mit viel Wasser geschüttelt, um allen Alkohol zu entfernen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Thermometer steigt allmälig von 100° bis zu 200°. Durch oft wiederholte Fractionirung wurden 3 Portionen geschieden, eine, die bei 122°, eine zweite, die bei 153° und eine dritte, die um 200° siedet.

1) Die erste Fraction ist unveränderter Chlorkohlenstoff.

2) Die zweite Fraction bot der Untersuchung grössere Schwierigkeit dar, weil sie von der ersten und dritten beigemengt enthielt, dann aber auch, weil sie sich beim Aufbewahren durch die Luft allmälig unter Salzsäureentwicklung und Abscheidung von Krystallen zersetzt. Es bedurfte nicht nur wiederholter Destillationen und Analysen, sondern auch der Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte, um die wahre Formel festzustellen.

Die durch die häufigsten Destillationen gereinigte Substanz gab folgende Resultate:

| | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Chlor. |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse.* | gefunden | 30,2—30,8 | 4,0—3,9 | 47,9 |
| | berechnet | 30,6 | 3,8 | 45,2 |

für die Formel $C_4H_6Cl_2O_4$.

Das in Folgendem beschriebene Verhalten der Verbindung zeige, dass die Verbindung Dichloressigsäureäthyläther sei.

Das zu diesen Versuchen verwendete Material war die unmittelbar vor 153° überdestillirte Portion.

Ein Theil wurde in einem Rohr vorsichtig mit einer concentrirten wässrigen Kalilösung übergossen, das Rohr zugeschmolzen. Beim Schütteln löste sich das Oel unter bedeutender Wärmentwicklung bis auf einen kleinen Rest. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Flüssigkeit von dem Oel abgehoben und in einer Retorte erhitzt. Das Destillat war Wasser und Alkohol. In der Lösung war reichlich Chlor und Oxalsäure enthalten zugleich neben

einer andern Säure („Glycolsäure?“ „Dichloressigsäure?“). Das unzersetzte Oel war Einfach-Chlorkohlenstoff, welcher der angewandten Substanz beigemischt war.

Ein anderer Theil wurde mit reinem Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage unter häufigem Schütteln bei 120° erhitzt. Das Oel verschwand bis auf einen Rest von Einfach-Chlorkohlenstoff. Die wässrige, stark saure Flüssigkeit wurde destillirt. Das Destillat enthielt Alkohol. In dem Rückstand war neben Chlorwasserstoff nur spurenweise Oxalsäure vorhanden, dagegen viel *Glyoxylsäure*, die an dem charakteristischen Verhalten ihres Kalksalzes gegen Kalkwasser erkannt wurde.

Die Zersetzung mit Wasser drücken die Verff. durch folgende Gleichung aus:

$$C^2HCl_2O_3,C_2H_5O + 6HO = C_2H_4O_8 + 2HCl + C_2H_6O_2.$$

Die Verff. sagen: „Nach den Untersuchungen von Perkin und Duppa[1]) wird das Silbersalz der Dibromessigsäure, mit überschüssigem Silberoxyd erhitzt, in Glyoxylsäure verwandelt. Genau dieselbe Zersetzung erleidet also auch die Dichloressigsäure, und zwar beim blossen Erhitzen ihres Aethers mit Wasser.“

„Etwas was wir nun noch für die Richtigkeit unserer Meinung jetzt anführen wollen, ist der Siedepunct unserer Substanz = 158°; indem derselbe in der Mitte liegt zwischen den Siedepuncten des Aethers der Monochloressigsäure (143,5°) und der Trichloressigsäure (164°). In Uebereinstimmung damit steht ferner die Beobachtung von Foster[2]), dass wenn man auf den bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat erhaltenen, zwischen 185° und 190° siedenden Theil Alkohol einwirken lässt, man ein Gemenge von Aetherarten erhält, deren zwischen 152° und 164° siedender Theil nahezu den Chlorgehalt des Dichloressigsäureäthers besitzt.“

*Eigenschaften.* Eine in Wasser unlösliche, farblose, schwach angenehm ätherartig riechende, ölförmige Flüssigkeit, von 1,29 spec. Gewicht bei 22°. Ausgezeichnet durch ihre leichte Zersetzbarkeit

1) Kekulé's Lehrb. I, 580; vgl. Debus d. Ztschr. VII, 356 u. 358.
2) ibid. 582.

ufbewahren unter Bildung von Chlorwasserstoff und Oxal-
nach folgender Gleichung der Verff.:

$$C_4H_6Cl_2O_4 + 4HO + 2O = C_2H_2O_8 + C_2H_6O_2 + 2HCl.$$

n weiteres Product des ölförmigen Theils tritt in weit ge-
r Menge auf, desshalb konnten die Eigenschaften bis jetzt
udirt werden. Von der bei 205° siedenden Fraction wur-
Analysen gemacht, deren Resultate nahe übereinstimmen mit
rmel $C_8H_{16}Cl_2O_4$. (Chlor wurde statt 28.7 % 30,6—30,8 ge-
) Dass auch diese Substanz beim Aufbewahren Zersetzung
, konnten die Verff. daraus schliessen, dass bei der Destil-
einer Portion nach längerem Stehen ein weit flüchtigeres
: überging, das sich als Alkohol erwies.

2) *Untersuchung der wässrigen Lösung.*

r Rückstand von der Destillation der ölförmigen Producte hat
he Reaction; er wurde mit Kohlensäure gesättigt, im Was-
möglichst trocken gedampft und mit absolutem Alkohol be-
. Bei mehrmaligem Abdampfen und Wiederauflösen in ab-
Alkohol bleiben die letzten Spuren von kohlensaurem Na-
rück.

ch dem Abdampfen der alkoholischen Lösung bleibt eine braune
rmige Salzmasse, deren wässrige Lösung durch anhaltendes
mit Thierkohle nahezu entfärbt werden kann. Sie stellt
em Eindampfen auf dem Wasserbade eine in Wasser und
leicht lösliche syrupartige, über Schwefelsäure erst nach
Zeit in nadelförmigen Krystallen anschiessende Masse dar.
rff. erkannten die Krystalle als *ätherglyoxylsaures* Natron.
e *Analyse* des bei 100 bis 105° getrockneten Salzes lieferte:

| | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Natron. |
|---|---|---|---|
| gefunden | 40,6 | 6,1 | 19,7 |
| berechnet | 42,4 | 6,5 | 18,2 |

für die Formel $C_6H_{11}O_7NaO$.

e Verff. bemerken hierzu: „Freilich stimmen die gefundenen
mit den berechneten nicht ganz überein, indessen wenn
denkt, einmal die Zerfliesslichkeit der Verbindung, sodann
ringe Zersetzung, welche derartige Aethersäure-Salze beim

Kochen ihrer Lösungen sowohl, als beim Erhitzen auf 100° unter Kohlenstoff- und Wasserstoffverlust gemeinhin erleiden, so wird diese Abweichung nicht befremden. Die obige Formel ist aber auch die einzige, welche bei einfacher Ableitung der Zersetzungsproducte den analytischen Resultaten am nächsten steht. Wir haben versucht, durch Umsetzung andere, unlösliche oder wenigstens schwerlösliche Salze dieser Säure zu erhalten, allein wir haben kein Metalloxyd kennen gelernt, dessen Lösung unser Natronsalz fällte. Es müssen also wohl sämmtliche Salze der Säure leicht löslich sein.

Beim Vermischen der concentrirten wässrigen Lösung des Natronsalzes mit einer stärkeren Säure im Ueberschuss wird die Aetherglyoxylsäure als ein auf der Salzlösung schwimmendes, sich leicht zersetzendes Oel abgeschieden, das sich beim Schütteln mit Aether in diesem löst.

*Barytsalz.* Diese ätherische Lösung versetzten die Verff. mit Wasser und kohlensaurem Baryt und liessen den Aether bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten, zuletzt wurde erwärmt, nach vollständiger Sättigung filtrirt und anfangs im Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure abgedampft. Der Rückstand war amorph, zerfliesslich, in der Wärme zähflüssig und verlor bei 105° nichts mehr an Gewicht; eine Barytbestimmung ergab 36,1 Proc. Die Formel $C_6H_{11}O_7BaO$ verlangt 35,5 Proc. Baryt.

*Zersetzungsproducte der Aetherglyoxylsäure.*

Wird die wässrige Lösung des wiederholt in Wasser gelösten und wieder abgedampften Natronsalzes mit Salzsäure im Ueberschuss gekocht, so destillirt Weingeist über. Die zurückbleibende Masse ist mit einer flüssigen sauren Substanz durchtränktes Chlornatrium. Absoluter Alkohol löst die saure Substanz auf und lässt das Chlornatrium zurück. Sie wird beim Abdampfen und selbst längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallinisch. In Wasser bleibt sie längere Zeit ölförmig, löst sich aber allmälig, besonders beim Erwärmen, darin auf. Wird diese Lösung genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zuerst auf dem Wasserbade, später über Schwefelsäure concentrirt, so scheidet sich das Natronsalz der Säure

n Krystallen aus. Da die ihm anhaftende braune Färbung durch Thierkohle nicht entfernt werden kann, so wird es wiederholt aus Wasser umkrystallisirt in vollkommen farblosen, bei langsamer Verdunstung in grossen rhombischen, in Alkohol unlöslichen, luftbeständigen Krystallen erhalten [1]. Das Salz erleidet bei 120° keine Gewichtsabnahme, bei stärkerem Erhitzen bläht es sich unter Verkohlung stark auf, indem saure Dämpfe entweichen.

Die *Analyse* des Natronsalzes ergab folgende Resultate:

| | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Natron. |
|---|---|---|---|
| gefunden | 20,8—21,2 | 2,8 | 27,2 |
| berechnet | 21,1 | 2,6 | 27,2 |

für die Formel $C_2H_3O_7NaO$.

nach den Verff. glyoxylsaures Natron [2]).

In Uebereinstimmung damit stehe folgendes Verhalten:

*Chlorcalcium* bewirkt keine Fällung, auf Zusatz von Ammoniak entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst, aus dieser Lösung von selbst aber schon nach längerem Stehen oder sogleich durch Ammoniak ausgeschieden wird. Er enthält Ammoniak, das beim Erhitzen im Röhrchen frei wird, auf nassem Weg aber durch überschüssige starke Basen bei gewöhnlicher Temperatur nicht frei gemacht wird. Das nämliche Verhalten giebt Debus für den glyoxylsauren Kalk an.

*Chlorbaryum* verhält sich ebenso.

*Silber*lösung erzeugt einen weissen voluminösen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen metallisches Silber aus.

Die Bildung der Glyoxylsäure aus der Aetherglyoxylsäure gehe nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_{12}O_8 + 4HO + C_2H_4O_8 + 2C_2H_6O_2.$$

*Kalksalz.* Neutralisirt man die wässrige Lösung der Säure durch kohlensauren Kalk, so erhält man eine Lösung, die durch Thierkohle entfärbt werden kann und beim Abdampfen Krystalle

1) Nebenbei beobachteten die Verff. geringe Mengen eines schwerlöslichen körnigen Salzes, oxalsaures Natron, und eines leichter löslichen, in der Mutterlauge verbleibenden Salzes, wahrscheinlich glycolsaures Natron.

2) vgl. Debus, diese Zeitschr. VI, 358.

liefert, die zu Kugeln vereinigte Nadeln darstellen und, so lange sie sich in der Flüssigkeit befinden, ein gallertartiges Aussehen besitzen. Das lufttrockene Salz bleibt beim Erhitzen auf 100° unverändert. Die Kalkbestimmung lieferte 25,1 Proc. Kalk, während der glyoxylsaure Kalk 25,2 Proc. enthält. Wird die wässrige Lösung der Krystalle mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, so entsteht ein flockiger, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag, der beim Kochen körnig wird und nun in Essigsäure unlöslich geworden ist: oxalsaurer Kalk.

*Kupfersalz.* Essigsaures Kupfer, zu einer neutralen oder schwach von Essigsäure sauren Lösung von glyoxylsaurem Natron gesetzt, schlägt nach kurzer Zeit ein schön grünes körniges Pulver nieder, das in verdünnter Essigsäure sehr wenig löslich ist und sich aus einer ammoniakalischen Lösung beim Verdunsten scheinbar unverändert wieder abscheidet.

Im Rohr trocken erhitzt, liefert es ausser sauren Dämpfen keine anderen Destillationsproducte. Es enthält keine Oxalsäure und verliert, lufttrocken auf 100° erhitzt, nichts an Gewicht.

Die Kupferbestimmung ergab 46,6 Proc. Hiernach berechnen die Verff. die Formel $C_2H_3O_7CuO + CuOHO$, welche 46,3 Proc. Kupferoxyd verlangt.

Verhalten der Glyoxylsäure zu Ammoniak. Wird eine wässrige Lösung der Glyoxylsäure mit Ammoniak zuletzt im Ueberschuss versetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe, allmälig ins Dunkelbraune übergehende Färbung an. Beim Eindampfen, zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure, entsteht nicht die von Debus[1]) durch Zersetzen des glyoxylsauren Kalks mit oxalsaurem Ammoniak erhaltene, glyoxylsaures Ammoniak genannte krystallisirte Verbindung, sondern eine amorphe, auch schon von Debus beobachtete Masse, deren wässrige Lösung mit Chlorcalcium und essigsaurem Bleioxyd voluminöse Niederschläge liefert. Wird der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach dem Abdunsten des

1) Ann. Chem. Pharm. CXXVI. 141.

Schwefelwasserstoffs saure Reaction zeigt und beim weiteren Abdampfen syrupartig dick wird.

Nach dem Entfärben ihrer wässrigen Lösung mit Thierkohle zeigte dieselbe folgendes Verhalten:

Mit kohlensaurem Kalk erhält man unter Kohlensäureentwicknug ein Kalksalz, das, mit Natronlauge oder Aetzkalk erwärmt. lmmoniak entwickelt; Kalkwasser bewirkt in der Lösung des Kalkalzes einen voluminösen, in Essigsäure löslichen Niederschlag, der urch Kochen keine Veränderung erfährt, indem er auch nachher noch in Essigsäure löslich ist.

Versetzt man die Lösung der ursprünglichen Säure mit essigaurem Blei, so scheidet sich ebenfalls ein voluminöser Niederschlag ab.

Die Verff. folgern aus dem Mitgetheilten, dass bei der Einirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure eine stickstoffhaltige saure Substanz entsteht und halten es für sehr wahrscheinlich, dass die on Debus für das Ammoniaksalz der Glyoxylsäure gehaltene rystallisirte Verbindung zu dieser stickstoffhaltigen Säure in sehr infacher Beziehung steht, oder das Ammoniaksalz derselben ist. Sie agen: „Jedenfalls genügen die beiden von Debus angeführten mstände, dass jene krystallisirte Verbindung schon in der Kälte it Natronlauge Ammoniak entwickelt und bei der Umsetzung mit alzen anderer Säuren (doch nur unter Wasseraufnahme) Salze der lyoxylsäure erzeugt, durchaus nicht, um daraus eine Formel für tztere Säure abzuleiten, welche ebensowenig im Einklang steht it der Zusammensetzung der übrigen Salze, als mit ihrer Entehungsweise aus Dichloressigsäure, resp. Dibromessigsäure und etherglyoxylsäure."

Die Verff. wollen später über das Verhältniss der Glyoxylsäure ur Essigsäure, Glycolsäure und Aetherglyoxylsäure ausführlicher richten. Sie geben verläufig ihre Ansichten darüber in einer usammenstellung der diesen Verbindungen von ihnen beigelegten tionellen Formeln, die ich glaube mittheilen zu sollen:

Essigsäure $CH_2CO_2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$

lonochloressigsäure $= \begin{matrix}CH_2,CO_2\\CCl_2,CO_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_2O_2\\H_2O_2\end{matrix}\right.$

Glycolsäure (Monoxyessigsäure) $\left\{ = \begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CO_2, CO_2, H_2O_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right. \right.$

Aetherglycolsäure (Aethoxacetsäure) $\left\{ = \begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CO_2, CO_2 \end{matrix} \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} H_2O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right. \right.$

Aetherglycolsäure-Aether (Aethoxacetsäureäther) $\left\{ = \begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CO_2, CO_2 \end{matrix} \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} H_2O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2O_2 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} \right. H_2 \right.$

Dichloressigsäure $= CCl_2, CO_2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$

Glyoxylsäure Dioxyessigsäure $\left\{ = CO_2, CO_2, H_2O_2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right. \right.$

Aetherglyoxylsäure $= CO_2, CO_2 \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} H_2O_2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$

---

## Aus der chem. soc. London.

Sitzung vom 3. März 1864. (Chem. News. 124.)[1]

Es wurde zunächst ein Vortrag von Abel gehalten *„über nicht metallischen Verunreinigungen des raffinirten Kupfers"* (Sa stoff, Kohlenstoff, Selen und Schwefel wurden nachgewiesen bestimmt, auf Phosphor und Stickstoff wurde geprüft, aber ke der beiden Körper aufgefunden.)

Hierauf trug Prof. Frankland *„über die Synthese der Leu säure"* vor. Der Redner erinnerte zunächst an seine frühere theilung[2]) über die Bildung von Leucinsäureäther bei der Einwirk von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther.

---

1) Ich habe den Chem. News eine Mittheilung über die organischen Qu silberverbindungen von Frankland und Duppa entnommen, siehe Ztschr. VII, 120, in welcher gesagt ist, dass es den Verff. gelungen sei ganische Quecksilberverbindungen darzustellen, in welchen das Queck einatomig wirke. Nachdem ich nun das Journal chem. soc. in Händen l finde ich, dass sich in dem Referat der Chem. News ein Irrthum eingeschli hat, den ich, ohne denselben entdecken zu können, übersetzt habe. Ich daher die Leser dieser Zeitschrift die a. a. O. als Quecksilbermonoalky bindungen bezeichneten Verbindungen in Quecksilberdialkylverbindu zu corrigiren. E

2) Diese Zeitschrift VI, 128.

Seitdem hat Verf. in Gemeinschaft mit Duppa weitere Versuche angestellt, bei welchen sich ergab, dass es genügt, ein Gemisch von Zinkamalgam, Aethyljodür und Oxalsäureäther in geeigneten Verhältnissen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zu erwärmen, um den Leucinsäureäther zu erhalten. Die Verff. haben dasselbe Verfahren auf die homologen Methyl- und Amylverbindungen angewendet.

Als sie Methyljodür und Oxalsäuremethyläther mit Zinkamalgam in einem Gefäss mit aufsteigendem Kühlapparat erhitzten, wurde das Zinksalz einer neuen Säure gebildet, für welche sie den Namen Dimethyloxalsäure vorschlagen. Sie geben für die Säure und deren Zinksalz folgende Formel:

| Dimethyloxalsäure. | Zinksalz. |
|---|---|
| $C_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O \\ OH \\ OH \end{cases}$ | $C_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O \\ OH \\ OZn^1/_2 \end{cases}$ |

Die neue Säure krystallisirt in weissen, leicht schmelzbaren Prismen und sublimirt ohne Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sie langsam an der Luft wie Campher. Das Barytsalz ist löslich in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether, es krystallisirt in glänzenden Nadeln. Das Silbersalz, welches zur Analyse dargestellt wurde, krystallisirt in Gruppen von perlmutterglänzenden Blättchen.

Bemerkenswerth ist der Unterschied dieser neuen Reaction von der früheren, dass im letzteren Fall kein Aether erhalten werden konnte und dass alle Versuche, einen solchen aus der Säure zu erzeugen, erfolglos blieben.

Auf eine Frage des Prof. Hofmann über die Identität der künstlichen Leucinsäure mit der von Strecker aus Leucinsäure dargestellten erwiederte Redner, dass er die Identität beider als hinreichend erwiesen betrachte, die physikalischen Eigenschaften seien ähnlich, der Schmelzpunkt absolut identisch und die Löslichkeit des Zinksalzes, wie sie von Waage bestimmt worden, stimme ganz mit seinen eigenen Resultaten überein.

Hofmann erinnert daran, dass Essigsäuremethyläther und Amei-

sensäureäthyläther trotz ihres übereinstimmenden Siedepunktes isomer seien.

Sitzung vom 17. März 1864. (Chem. News IX, 184.)

*Dr. R. Schmitt.* „Ueber Oxyanilin."

Verf. fand, dass sich die Amidosalicylsäure $C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\NH_2\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}O_2C_2O_2O\\HO\end{Bmatrix}$ bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und einen weissen krystallinischen Körper spaltet, welchen er als Oxyanilin bezeichnet.

Die Säure wurde mit dem doppelten Gewicht gepulverten Bimssteins gemischt und vorsichtig erhitzt. Mit dem Oxyanilin ging eine kleine Menge eines braunen schmelzbaren Products über, das leicht durch eine Mischung von Alkohol mit einem kleinen Zusatz von Essigsäure entfernt werden konnte.

Die Bildung des Oxyanilins drückt Verf. durch folgende Gleichung aus:

$$C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\NH_2\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}O_2C_2O_2O\\HO\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}C_{12}H_5O_2\\H_2\end{Bmatrix}N + C_2O_4.$$

*Eigenschaften.* Das reine Sublimat erscheint in weissen Nadeln, die sich in Wasser zu einer Flüssigkeit lösen, die bald durch spontane Zersetzung eine braune Färbung annimmt. Diese Flüssigkeit färbt sich tiefindigblau bei Zusatz von Alkali und wird durch Säuren wieder gebleicht. Die wässrige Lösung reducirt die Oxyde edler Metalle, indem sie sich in eine violette Flüssigkeit verwandelt.

Das Oxyanilin verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zu Salzen, welche sich im neutralen Zustand leicht zersetzen, bei Gegenwart freier Säure aber unverändert aufbewahren lassen.

Frankland glaubt, das Oxyanilin gehöre nicht dem Ammoniaktypus, sondern dem Chlorammoniumtypus an nach der Formel

$$\begin{Bmatrix}C_{12}H_5\\H_2\\O_2\end{Bmatrix}N$$

ähnlich wie Aethylphosphinoxyd.

*H. Basett.* Ueber den dreibasischen Ameisensäure-Aether.

*Darstellung.* 18 Unzen absoluten Alkohols wurden mit 3 Unzen Chloroform in einer Flasche mit langer Glasröhre gemischt und allmälig $1\frac{1}{2}$ Unzen Natrium in kleinen Stückchen zugefügt und die Lösung durch das Wasserbad unterstützt. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst. Wenn das aufschwimmende Oel mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet worden war, so entsprach seine Zusammensetzung vollständig dem reinen dreibasischen Ameisensäureäther.

$$\left.\begin{matrix}CH''' \\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Der Verf. beschreibt dann weiter die Darstellung der Verbindung

$$\left.\begin{matrix}C'''' \\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Er erhielt dieselbe, indem er zu einem Gemisch von Chlorpikrin und absolutem Alkohol allmälig die entsprechende Menge von Natrium hinzusetzte und im Wasserbad erhitzte.

Das nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser ausgeschiedene Oel, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:

$$C(NO_2)Cl_3 + 4\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = 3NaCl + NaNO_2 + \left.\begin{matrix}C'''' \\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

siedete bei 158–159° und zeigte ein spec. Gew. von 0,925. Zwei Analysen und eine Dampfdichtebestimmung lieferten mit dieser Zusammensetzung stimmende Resultate. Beim Kochen mit einem Alkali bildete sich eine grosse Menge kohlensaures Salz.

Beim Erhitzen der Substanz mit wasserfreier Borsäure während 6 Stunden im Wasserbade wurde bei 125° siedender Kohlensäureäther erhalten nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C'''' \\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 + 2Bo_2\Theta_3 = (C_2H_5)_2Bo_4\Theta_7 + (C_2H_5)_2C\Theta_3$$

Der Verf. gedachte analoge Substanzen zu erzeugen durch die Einwirkung von $C_2H_4Cl_3$ und $C_2Cl_4$ auf Natriumalkoholat, aber er konnte keine solche Substanzen erhalten.

Williamson bemerkte hierzu, dass in seinem Laboratorium Lockwood die Beobachtung gemacht habe, dass $CCl_4$, welches beim Hindurchleiten eines Gemisches von Chloroform und Chlor durch ein erhitztes Rohr bereitet war, sehr heftig auf Alkalimetallalkoholate einwirkte und ein Gemenge von hauptsächlich Kohlensäureanhydrid und ölbildendem Gas entwickelte. Basett erwiderte hierauf, dass er seinen Vierfach-Chlorkolenstoff dargestellt habe, indem er Chloroform in einer Chloratmosphäre mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt habe. Es habe sich bei der Einwirkung des Alkoholats kein Gas entwickelt, sondern nur eine braune, in allen angewendeten Lösungsmitteln unlösliche Materie erzeugt.

Sitzung vom 17. März 1864. (Chem. News IX, 162.)

*E. J. Mills.* Ueber Nitroverbindungen.

Die Aufgabe, welche sich Verf. gestellt, war, wenn möglich, eine befriedigendere Classification der Nitroverbindungen aufzufinden. Zu diesem Ende brachte Verf. Jodwasserstoff als ein bestimmtes Reductionsmittel für alle Nitroverbindungen in Anwendung. Er liess dieses einwirken auf

1) *Chlorpikrin* $C\begin{cases}NO_2\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$ 2) *Marignac's Oel* $C\begin{cases}NO_2\\NO_2\\Cl\\Cl\end{cases}$

Man hätte erwarten sollen, dass die Nitrogruppe in beiden Verbindungen auf gleiche Weise verändert würde, aber Verf. fand, dass *Chlorpikrin* Ammoniak, Salzsäure und Kohlensäureanhydrid lieferte, während *Marignac's* Oel ausser diesen Substanzen noch Stickoxyd erzeugte. Er schliesst daraus, dass die eine Nitrogruppe in Marignac's Oel verschieden sei von der anderen.

Verf. bemerkt noch, dass wenn Stickoxyd in Gegenwart von Jodwasserstoff ausgeschieden wird, ein Theil desselben in Stickoxydul verwandelt werde.

3) *Dinitrooctylen* lieferte Ammoniak, und Octylen wurde regenerirt, aber der grösste Theil des letzteren scheint im Augenblick seiner Wiederbildung in ein schwarzes Oel, vielleicht von der Zusammensetzung $C_8H_{16}HJ$ verwandelt zu werden.

4) *α-Trinitroglycerin*, die explosive Varietät[1]), lieferte Stickoxyd und Glycerin.

5) *Nitrobenzol* lieferte Anilin.

6) Hex-nitromannit gab Stickoxyd und Mannit nebst einer sehr geringen Menge eines Nebenproductes, welches bei 100° schwarz wurde.

7) *α-* und *β-Nitranilin* bildeten ohne Zweifel die Jodwasserstoffverbindungen der correspondirenden Phenylen-Diamine, aber diess muss erst noch durch die Analyse erhärtet werden.

Die Reactionen unter 1 und 3 wurden quantitativ verfolgt, Verf. bemerkt, dass die Bunsen'sche Methode der Jodbestimmung nicht anwendbar sei, wenn Stickoxyd bei der Reaction von Jodwasserstoff auf Nitroverbindungen auftrete.

Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass Jodwasserstoff von 1,700 spec. Gew., bei 100° auf Nitroverbindungen einwirkend, die Nitrogruppe entweder in Stickoxyd (Nitrosyl) oder in Amid überführe und classificirt danach die untersuchten Verbindungen in folgender Weise:

| Amidogene | Nitroso-amidogene | Nitrosogene |
|---|---|---|
| Chlorpikrin | Marignac's Oel | Salpetersäure |
| Dinitrooctylen | | α Trinitroglycerin |
| Nitrobenzol | | β Trinitroglycerin (?) |
| α Nitranilin | | Hexnitromannit. |
| β Nitranilin | | |

*A. W. Hofmann* knüpfte daran eine „Besprechung über den Isomerismus von Alpha- und Betanitranilin", der vielfach seine Aufmerksamkeit in Anspruch genommen habe. Er meinte die Verschiedenheit in den Eigenschaften der beiden Substanzen könne gelegen sein in der verschiedenen Stellung, welche die Nitrogruppe einnehme, zwar so, dass dieselbe in folgenden Formeln ausgedrückt werden könne:

---

1) Verf. hat im Einklang mit Church gefunden, dass das explosive Trinitroglycerin einer freiwilligen Zersetzung unterliegt, bei welcher sich Oxalsäure (Church erhielt aus 1 Pfd. Trinitroglycerin ungefähr 4 Unzen Oxalsäure) bildet, und der unzersetzte Theil geht dabei über in die β-Modification, welche nicht mehr explodirt; nach Church soll dabei eine kleine Menge Glycerin regenerirt werden.

$$\left.\begin{matrix}[C_6H_4(NO_2)] \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ NO_2 \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Er habe sich bemüht diese Ansicht zu bestätigen oder zu widerlegen durch Bestimmung der Anzahl von Gruppen Aethyl, welche die beiden Verbindungen aufzunehmen im Stande sind. Leider aber biete die Aethylirung von Nitrokörpern Schwierigkeiten dar, welche er nicht zu überwinden vermochte.

Er wolle übrigens bemerken, dass er diese Reaction in einem anderen Falle in Anwendung gebracht habe.

Das von ihm vor einigen Jahren entdeckte Jodanilin, in seiner Zusammensetzung dem Chlor- und Bromanilin correspondirend, zeige eine wesentlich verschiedene Krystallform von diesen beiden, unter einander isomorphen Substitutionsproducten.

Als er kürzlich gelegentlich seiner Untersuchungen über die Anilinfarben wieder Jodanilin dargestellt habe, sei er auf den Gedanken gekommen, ob nicht die verschiedene Krystallform auch durch eine verschiedene Stellung der resp. Halogene begründet sei, ausdrückbar durch folgende Formeln:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4Br) \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ J \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Er unterwarf Jodanilin der Wirkung von Aethyljodür und war überrascht eine copiöse Abscheidung von Jod zu beobachten, während sich Aethyl- und Diäthylanilin bildete, welches letztere, bei weiterer Einwirkung von Aethyljodür der Analyse gemäss Triäthyl-phenylammoniumjodür bildete. Der Ref. der chem. News lässt Hofmann sagen: „Dieses Resultat, obgleich es die gestellte Frage nicht entscheide, sei nichtsdestoweniger bemerkenswerth: die Vereinigung der beiden Atome Jod (des einen von dem Aethyljodür mit dem andern von dem Jodanilin) zu einem Molekül freien Jods sei, wie er glaube, Wasser auf die Mühle von verschiedenen anwesenden Herren.“

H. bemerkte weiter, dass eine ähnliche, aber weniger copiöse Abscheidung von Jod Statt habe, wenn man Jodwasserstoff bei 100° auf Jodanilin einwirken lasse, es bilde sich dabei wieder Anilin.

Redner zeigte zuletzt mit welcher Leichtigkeit eine Mischung von Jodanilin und Toluidin bei blosser Erwärmung in Rosanilin verwandelt wird. Das Product einer sehr kleinen Menge der angeführten Mischung ertheilte einer grossen Menge von Alkohol eine tief carmoisinrothe Färbung.

---

## Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Wiener Akademie vom 31. März 1864.

Das w. M. Herr Prof. H. Hlasiwetz übermittelt eine vorläufige Notiz: „Ueber einige Harze", um sich und Dr. Barth den Anspruch auf eine umfassende Untersuchung dieser Substanzen zu wahren. In derselben wird mitgetheilt, dass ein von den Genannten bei dem Guajak, dem Galbanum und Ammoniakgummi eingeschlagenes Verfahren der Zersetzung, welches dort die sogenannte Protocatechusäure und das Resorcin auffinden liess, auch bei der Benzoë, dem Harz von *Calamus draco*, dem Gummigutt der Asafötida und Myrrha zu Resultaten führt, die einen näheren Aufschluss über die chemische Natur und vielleicht auch die physiologische Bedeutung dieser Harze zu geben geeignet ist. In der Notiz heisst es weiter:

„Wir erhielten aus der Benzoë eine, so viel uns bis jetzt scheint, noch nicht bekannte krystallisirte Säure.

Zwei neue Substanzen liefert das Drachenblut, davon die eine sehr schön krystallisirt, die andere, von der Natur einer Säure, sich durch gewisse Farbenvariationen auszeichnet.

Ganz ähnliche, zum Theil schön krystallisirte Körper entstehen aus dem Gummigutt, aus dem wir überdiess einmal unter Verhältnissen, die wir nur noch nicht vollkommen in unserer Gewalt haben, auch Phloroglucin darstellten.

Die Asafötida und die Myrrha endlich geben Säuren, die derjenigen, die wir aus Guajak gewannen, so sehr gleichen, dass ihre Identität wahrscheinlich ist.

Wir hoffen, da die Methoden der Darstellung dieser Körper ziemlich einfach sind, und sie selbst von scharf charakterisirten Eigenschaften, in nicht zu langer Zeit der kaiserl. Akademie die Einzelnheiten unserer Arbeit vorlegen zu können."

---

## *F. C. Calvert* und *R. Johnson.* Wirkung der Schwefelsäure auf Blei.

Compt. rend. LVI. 410.

Man sagt gewöhnlich, dass die Metalle um so schwieriger und weniger von Säuren angegriffen würden, je reiner sie seien.

Die Verff. haben die Wirkung der Schwefelsäure auf Werkblei, Jungfernblei und chemisch reines Blei studirt.

Bei der Analyse der beiden erst genannten Handelssorten fanden sie

| | Werkblei | Jungfernblei |
|---|---|---|
| Blei | 98,8175 | 99,2060 |
| Zinn | 0,3955 | 0,0120 |
| Eisen | 0,3604 | 0,3246 |
| Kupfer | 0,4026 | 0,4374 |
| Zink | Spuren | Spuren |
| | 99,9760 | 99,9800 |

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die 3 genannten Bleisorten wurde in der Weise geprüft, dass auf eine Oberfläche von 1 Quadratmeter Blei zwischen 18 und 20° 16 Liter Schwefelsäure gebracht wurden. Nach 10 Tagen hatten sich folgende Mengen von schwefelsaurem Blei gebildet.

| Spec. Gew. der angewandten Schwefelsäure | Werkblei | Jungfernblei | reines Blei |
|---|---|---|---|
| | grm. | grm. | grm. |
| 1,842 66° Baumé | 67,70 | 184,20 | 201,70 |
| 1,705 60° Baumé | 8,35 | 16,50 | 19,70 |
| 1,600 56° Baumé | 5,66 | 10,84 | 16,20 |
| 1,526 50° Baumé | 2,17 | 4,84 | 6,84 |

Dr. A. *Claus.* **Ueber das Verhalten von Quecksilbersulfid zu Schwefelammonium.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIX. 209.

Verf. hat gefunden, dass sich Quecksilbersulfid in Schwefelammonium [1]) in geringer Menge löste und aus dieser Lösung in Begleitung von viel Schwefel durch Säuren in Form eines grünen schmutzigelben Niederschlags wieder ausgefällt wird, der leicht mit Schwefelarsen verwechselt werden könne; zumal da der Niederschlag mit der Mischung von Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom erhitzt, einen schwarzen Spiegel von Schwefelquecksilber lieferte. Dieser Spiegel lässt sich freilich leicht dadurch von Arsen unterschieden, dass er von Salpetersäure nicht in Lösung gebracht wird. Königswasser löst ihn dagegen auf und amalgamirt ein eingebrachtes Goldblättchen.

---

*F. Mahla.* **Ueber Hydrastin.**

J. pr. Chem. XCI 248.

Das von Durand 1851 in *Hydrastis canadens.* entdeckte Alkaloid, welches später von J. D. Perrins in reinerem Zustande gewonnen war, hat Mahla (Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XXXVI. No. 106. p. 57) besonders mit Rücksicht auf seine Elementarzusammensetzung untersucht.

Das Hydrastin erhält man aus der durch Salzsäure vom Berberin befreiten Flüssigkeit bei Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak als Niederschlag. Dieser wird auf einem Spitzbeutel gesammelt, abgepresst und in heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrastin krystallisirt aus und kann durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren aus Weingeist frei von anhängendem Farbstoff gewonnen werden.

Die Krystalle sind weisse, sehr glänzende Prismen des zweigliedrigen (1 + 1axigen, rhombischen) Systems, Combinationen der verticalen mit horizontalen, in denen letztere vorwalten. Obwohl das reine Hydrastin selbst geschmacklos ist, so besitzen doch

---

1) Wie es scheint, hat Verf. gelbes Schwefelammonium angewendet. *E.*

seine Salze einen bitteren, brennenden und scharfen Geschmack. Es schmilzt bei 135° C. wie ein Harz und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aussendung gelblicher Dämpfe, deren Geruch etwas Aehnliches von dem der Carbolsäure hat Auf Platinblech erhitzt fängt es Feuer und brennt mit russender Flamme.

Unlöslich in Wasser, löst es sich in Alkohol und Aether.

Durch verdünnte Kalilauge wird es selbst kochend nicht angegriffen. In concentrirter Salpetersäure löst es sich allmälig mit rother, in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher, beim Erwärmen ins Rothe übergehender Farbe. Zusatz von Kalibichromat bewirkt dunkelbraune Färbung, also wesentlich verschieden von der Strychninreaction.

Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, und diese Lösung wird durch Alkalien, Kaliumeisencyanür und Jodkalium weiss, durch jodhaltiges Jodkalium braun, durch Platinchlorid gelblichroth, durch chromsaures Kali gelb gefällt, der durch Goldchlorid entstehende röthlichgelbe Niederschlag zieht sich beim Erhitzen zusammen, schmilzt wie ein Harz und löst sich schliesslich auf.

Das bei 100° getrocknete Hydrastin hat folgende procentige Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C | 66,696 | 66,379 | | |
| H | 6,010 | 5,698 | | |
| O | | | | |
| N | | | 3,832 | 3,767 |

Das Platindoppelsalz, bei 100° getrocknet enthält 16,17 p. C. Platin. Es zersetzt sich leicht in höherer Temperatur und die alkoholische Lösung desselben lässt schon beim Kochen Platin fallen

Das chlorwasserstoffsaure Hydrastin bildet im Wasserbad zur Trockne verdampft eine gummiartige, leicht lösliche, unkrystallisirbare Masse. Die wässrige Lösung fluorescirt blau. Das bei 100° lange Zeit getrocknete Salz enthält 8,48 p.C. Chlorwasserstoff.

Aus diesen Daten lässt sich für das Hydrastin die Formel

$$C_{44}H_{24}NO_{12}$$

ableiten. Danach berechnet für das chlorwasserstoffsaure Salz 8,34 p.C. HCl (gefunden 8,46) und für das Platindoppelsalz 16,32 p.C. Platin (gefunden 16,17). Die berechnete und gefundene Zusammensetzung der Base selbst stellt sich so heraus:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_{44}$ | 66,383 | 66,537 |
| $H_{24}$ | 6,030 | 5,855 |
| N | 3,517 | 3,799 |
| $O_{12}$ | 24,118 | 23,803 |

# Ueber die Zusammensetzung der Säure, welche durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzoësäure entsteht.

Von *Peter Griess.*

(Eingesandt den 9. Mai 1864.)

Die Beschreibung der Darstellung und einige Eigenschaften dieser Säure habe ich schon früher mitgetheilt[1]. Ich habe jetzt gefunden, dass ihr die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_5$ zukommt, wonach sie sich also in ihrer Zusammensetzung von der Azobenzoësäure **Streckers** ($C_{14}H_{10}N_2O_4$)[2] durch den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet, und demgemäss Azoxybenzoësäure genannt werden könnte. Beide Säuren gehören derselben Classe von Stickstoffverbindungen an wie das Azobenzol und das Azoxybenzol, wie nicht allein ihre Bildungsweise, sondern auch ihr chemisches Verhalten unzweifelhaft beweist. Man hat folgende Reihen:

| | |
|---|---|
| $C_{12}H_{10}N_2$<br>Azobenzol | $C_{14}H_{10}N_2O_4$<br>Azobenzoësäure |
| $C_{12}H_{10}N_2O$<br>Azoxybenzol | $C_{14}H_{10}N_2O_5$<br>Azoxybenzoësäure |
| $C_{12}H_{12}N_2$<br>Hydrazobenzol<br>(Benzidin) | $C_{14}H_{12}N_2O_4$<br>Hydrazobenzoësäure. |

1) Diese Zeitschrift VII. 194.

2) Nach **Strecker** ist die Formel dieser Säure halb so gross, nämlich $C_7H_5NO$. Diese Ansicht ist jedoch irrig und folglich auch seine Schlussfolgerungen über die Constitution derselben, wie ich bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher zeigen werde.

*Adolf von Oefele.* **Ueber eine neue Classe von Schwefelverbindungen.**

Vorläufige Notiz.

J. chem. Soc. London II. 105.

Schwefeläthyl $(C_4H_5)_2S_2$ verspricht eine Quelle einer grossen Anzahl neuer interessanter Verbindungen zu werden.

Von einer derselben Diäthylsulfon habe ich bereits eine kurze Beschreibung geliefert [1]). Diese schön krystallisirte und sehr beständige Verbindung, welche leicht beim Behandeln von Schwefeläthyl mit rother, rauchender Salpetersäure erhalten wird, hat die Zusammensetzung $(C_4H_5)_2[S_2O_4]$ analog mit der des sogenannten Sulfobenzids. Sie kann verglichen werden mit dem Keton der Propionsäure $(C_4H_5)_2[C_2O_2]$ und ist verwandt mit der Aethylschwefelsäure $HO.(C_4H_5[S_2O_4]O$, (welche durch die Einwirkung von Salpetersäure auf zweifach Schwefeläthyl $(C_4H_5)S_2$ erzeugt wird), in ähnlicher Weise wie das Propion mit der Propionsäure so zwar:

| | |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ | $HO.(C_4H_5)[C_2O_2]O$ |
| Propion | Propionsäure |
| $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2O_4$ | $HO.(C_4H_5[S_2O_4]O$ |
| Diäthylsulfon | Aethylschwefelsäure. |

Bei weiterer Verfolgung meiner Versuche habe ich gefunden, dass Schwefeläthyl direct in Verbindung tritt mit Aethyljodür und damit einen schön krystallisirten Körper bildet, der leicht löslich ist in Alkohol und Wasser und aus diesem beim Verdampfen wieder krystallisirt ohne sich mit den Dämpfen zu verflüchtigen.

Diese Verbindung ist ein wahres Salz, d. h. sie ist das Jodür des Radicals $(C_4H_5)_3S_2$ und hat die Zusammensetzung $(C_4H_5)_3[S_2'''']J$.

Beim Vermischen der wässrigen Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber wird Jodsilber abgeschieden, während die Salpetersäure-Verbindung des Triäthylsulfyls in Lösung bleibt. Mit Silberoxyd und Wasser digerirt entsteht aus dem Jodür das Oxydhydrat $(C_4H_5)_3[S_2'''']O\,HO$, welches beim Abdampfen der Lösung

1) Ann. Chem. Pharm. Sept. 1863.

zuletzt im Exsiccator in durchsichtigen zerfliesslichen Krystallen erhalten wird.

Es ist eine nicht flüchtige sehr kräftige Basis, deren wässrige Lösung stark alkalische Reaction zeigt und wie Kalihydrat Metalloxydhydrate aus ihren Salzlösungen niederschlägt. Es bildet mit Säuren neutrale Salze, von denen das Schwefelsäure- und Salpetersäureproduct krystallinisch aber zerfliesslich, sind. Das Platindoppelsalz $(C_4H_5)_3[S_2'''']Cl.PtCl_2$ krystallisirt leicht aus der wässrigen Lösung beim Abdampfen in langen Prismen, wie es scheint dem quadratischen Systeme angehörend.

Ich bin im Augenblick mit Versuchen beschäftigt, welche darzuthun scheinen, dass diese Basis, welche 4atomigen Schwefel als Grundradical enthält, bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine Verbindung des 6atomigen Schwefels d. i. $(C_4H_5)_3[S_2O_2]O,HO$ umgewandelt wird, die vielleicht noch schwache basische Eigenschaften behält.

---

## A. Kekulé. Ueber die Zersetzung mehrerer organischen Säuren durch den galvanischen Strom.

Bull. soc. chim. Paris 242.

Verf. ging von folgenden Voraussetzungen aus:

Der galvanische Strom wirkt beim Durchgehen durch eine Lösung eines organischsauren Salzes wie gewöhnlich, d. h. er setzt zunächst das Metall aus dem Salze in Freiheit. Wenn ein Kali- oder Natronsalz zur Reaction kommt, so wird das resp. Metall Wasser zersetzen unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der Basis, welche sich an dem negativen Pole abscheidet.

Der übrige Theil des Salzes wird, dem positiven Pole sich nähernd, ein zweifaches Verhalten zeigen. Wenn eine unmittelbare Berührung mit der Electrode stattfindet, so wird eine Zersetzung in einfachere Moleküle eintreten. Wenn jedoch Dazwischenkunft von Wasser mitwirkt, so kann dieses zersetzt werden unter Rückbildung der Säure und Entwicklung von Sauerstoff.

Unter allen Umständen lässt sich daher eine weitere Zersetzung der Säuren einer secundären Reaction zumessen, welche durch den Sauerstoff bewirkt wird, der sich frei entwickeln würde, wenn er mit einer nicht oxydirbaren Substanz in Berührung käme.

Es lässt sich nun für diese secundäre Zersetzung Folgendes voraussetzen: Die hier verwendbare Menge Sauerstoff ist äquivalent dem sich am negativen Pole entwickelnden Wasserstoff und demgemäss auch dem in dem Salz enthaltenen Metall, sie ist daher angezeigt durch die Basicität der Säure. Ein Molekül Wasser liefert den Sauerstoff, welcher nöthig ist für die Oxydation von 2 Aeq. Metall. Für zweibasische Säuren findet also die Zersetzung zwischen gleichen Molekülen Salz und Wasser statt, während 2 Mol. Salz einer einbasischen Säure sich mit 1 Molekül Wasser zersetzen etc.

Da die Basicität einer Säure ausgedrückt wird durch die Anzahl von Sauerstoffatomen, welche sich in dem typischen Radical befinden, d. h. welche in directer Verbindung mit Kohlenstoff oder als Carbonyl (CO) vorhanden sind, so hat man in dieser Anzahl ein zweites Maass für die Oxydirbarkeit. Man weiss ausserdem, dass sich das Carbonyl unter Aufnahme von Sauerstoff leicht als Kohlensäureanhydrid entwickelt und kann desshalb unschwer voraussagen, dass bei den in Rede stehenden Zersetzungen der zu Carbonyl verbundene Kohlenstoff als Kohlensäureanhydrid austreten wird.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dass die Basicität einer Säure an und für sich vorauszusehen gestattet: 1) die Anzahl von Molekülen Salz und Wasser, welche in Reaction gehen, 2) die Menge von Wasserstoff, welche sich entwickelt, 3) die Menge Sauerstoff, welche verwendbar wird und die Anzahl von Molekülen Kohlensäureanhydrid, welche er zu erzeugen vermag. Mit diesen Daten lässt sich die wahrscheinliche Zersetzung des ursprünglichen Salzes berechnen.

Diese kann aber durch verschiedene Ursachen gestört werden. Es kann die Oxydation vollständig unterbleiben, trotzdem dass der Strom die Flüssigkeit durchstreicht. Diess geschieht immer, wenn die Lösung zu verdünnt ist und bei zweibasischen Säuren, wenn die am positiven Pole befindliche Flüssigkeit zu sauer geworden ist.

Es kann auch die Oxydation auf halbem Wege stehen bleiben, indem sich intermediäre Producte bilden.

Ferner kann es sich ereignen, dass der durch die Hauptoxydation frei werdende Körper leichter oxydirbar ist als die ursprüngliche Substanz, man wird dann eine secundäre Reaction haben.

Was den Wasserstoff betrifft, welcher am negativen Pole disponibel wird, so wird er sich entweder frei entwickeln oder, wenigstens theilweise, auf die angewendete Substanz wirken. Der letztere Fall wird bei den Körpern eintreten, welche fähig sind sich mit Wasserstoff zu verbinden und bei solchen, wie z. B. die Nitrokörper, welche durch nascenten Wasserstoff reducirt werden können.

Folgen die Hauptresultate, zu welchen Verf. bis jetzt gekommen ist.

*Bernsteinsäure.* Die soeben auseinandergesetzte Theorie erwartet für die Bernsteinsäure folgende Zersetzung:

$$\underset{\text{Bernsteins. Natron}}{C_4H_4Na_2O_4} + H_2O = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + 2CO_2 + Na_2O + H_2$$

Man kann sich durch die folgenden Formeln von dieser Zersetzung Rechenschaft geben:

$$\text{vor der Reaction } C_2H_4\begin{cases}CO,O,Na\\CO,O,Na\end{cases} + OH_2$$

$$\text{nach der Reaction } (+\text{ Pol.})\ C_2H_4 + 2CO,O + Na_2O + N_2\ (-\text{ Pol})$$

Bei der Anwendung einer concentrirten Lösung und einer Batterie, welche aus 4 Bunsen'schen Elementen (nach Deleuil'schem Modell) bestand und bei solcher Leitung des Versuchs, dass die beiden Pole durch ein poröses Gefäss von einander getrennt waren, erhielt Verf. am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Pole ein Gemenge von Kohlensäureanhydrid und Aethylen. Er fand, dass die Reaction stillsteht und sich reiner Sauerstoff entwickelt, wenn die Flüssigkeit am positiven Pole zu sauer geworden ist. Er nahm darauf das poröse Gefäss weg, liess das sich entwickelnde Gasgemenge durch Brom streichen und konnte in einem Zeitraum von 3 Tagen über 30 grm. Aethylenbromür mit allen ihm zukommenden Eigenschaften gewinnen.

Verf. sagt: „Dieses ist im Widerspruch mit der Beobachtung von Kolbe [1]), nach welcher bernsteinsaures Natron Methyläther liefert." „Man versteht schwer, wie ein so geschickter Chemiker wie Kolbe Aethylen für Methyläther halten konnte, um so schwerer als die Bildung von Aethylen nicht allein nach der Theorie von Kolbe, sondern nach allen Theorien vorausgesehen werden konnte. Glücklicherweise findet sich dieser Irrthum, wenigstens zum Theil durch die Notiz von Kolbe selbst erklärt, er sagt: „„es entweicht am + Pole an der Stelle des Sauerstoffs ein Gemenge von Kohlensäure und eines brennbaren Gases, welches sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als reines Methyloxyd erwies.""

„Man braucht nur die folgenden Formeln anzusehen:

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

um sich zu überzeugen, dass die eudiometrische Analyse diese Frage nicht zu entscheiden vermag. Beide Gase erfordern dasselbe Volum Sauerstoff und geben ein gleiches Volum Kohlensäure. Man braucht sich nur zu erinnern, dass sich das Methyloxyd von Aethylen nur durch die Elemente von 1 Mol. Wasser unterscheidet, um zu demselben Schluss zu gelangen."

„Es wird wohl erlaubt sein, noch einmal daran zu erinnern, dass die eudiometrische Analyse eine vortreffliche quantitative Methode ist, dass sie aber nicht dazu dienen kann, es sei denn in sehr seltenen Fällen, die Natur eines Gases zu bestimmen. Als quantitative Methode setzt sie voraus, dass man die Natur des Gases, dessen Menge man bestimmen will, bereits kennt."

*Fumarsäure.* Diese Säure sollte nach der Theorie des Verf. eine Oxydation am positiven Pole und eine Reduction am negativen Pole erfahren.

$$C_4H_2Na_2O_4 + H_2O = C_2H_2 + 2CO_2 + Na_2O + H_2$$

Durch Reduction sollte sie sich in Bernsteinsäure verwandeln:

$$C_4H_2Na_2O_4 + H_2 = C_4H_4Na_2O_4.$$

1) Ann. Chem. Pharm CXIII, 244. Diese Zeitschr. III. 339. D. R.

Man könnte die Reaction in folgender Weise auseinandersetzen:

Vorher: $C_2H_2\begin{cases}CO,O,Na\\CO,O,Na\end{cases} + OH_2 + C_2H_2\begin{cases}CO,O,Na\\CO,O,Na\end{cases}$

Nachher:

$(+ Pol)C_2H_2 + 2CO,O, + Na_2O + C_2H_4\begin{cases}CO,O,Na\\CO,O,Na\end{cases}(- Pol)$

Verf. hat sich eines porösen Gefässes bedient, das ihm gestattete, am Anfang der Operation das Acetylen aufzufangen, er erhielt nach dem Waschen des am positiven Pole entwickelten Gases mit Kalilauge augenscheinlich reines Acetylen. Bei der Fumarsäure tritt noch rascher, als bei der Bernsteinsäure der Punkt, bei welchem sich Sauerstoff unverbraucht entwickelt, ein. Man muss die Lösung des fumarsauren Natrons äusserst concentrirt anwenden und dann ist das Acetylen nur am Anfang der Reaction, so lange die Lösung nahezu neutral ist, rein.

Verf. hat später das poröse Gefäss weggelassen und beide Electroden in eine mit überschüssigem Natron versetzte Lösung von fumarsaurem Natron eingetaucht. Er erhielt dann die Kupferverbindung und die Silberverbindung des Acetylens auf die bekannte Weise. Mit diesen Anzeichen begnügt er sich vor der Hand und hält das Gas, nachdem er die Eigenschaften der beiden Metallverbindungen studirt hat, für hinreichend charakterisirt, um es für Acetylen zu erklären.

Bezüglich der Reduction der Fumarsäure zu Bernsteinsäure theilt Verf. mit, dass sie sehr langsam und unvollkommen von Statten geht und während der ganzen Operation freier Wasserstoff entwickelt wird. Die Eigenschaften der erhaltenen Bernsteinsäure, Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Krystallform stimmen überein mit denen der gewöhnlichen Säure.

*Maleinsäure* verhält sich dem galvanischen Strom gegenüber ganz so wie ihr Isomeres die Fumarsäure.

Aus dem entwickelten Acetylen hat Verf. die Kupferverbindung mit ihren charakteristischen Eigenschaften und eine explosible Silberverbindung gewinnen können. Er hat übrigens geglaubt, kleine Verschiedenheiten in den Eigenschaften der beiden Acety-

lene aus Fumar- und Maleinsäure zu bemerken, konnte jedoch für den Augenblick wegen Mangel an Material die Beobachtungen nicht vervollständigen. Er will den Gegenstand wieder aufnehmen, sobald ihm die Ausgangssubstanzen wieder zu Gebote stehen.

Verf. bemerkt noch, dass man neben der Bernsteinsäure aus der Maleinsäure eine gewisse Menge Fumarsäure erhalte, auch dann wenn die angewendete Maleinsäure vollkommen rein war.

*Brommaleinsäure.* Es erschien dem Verf. interessant, die Elektrolyse der Brommaleinsäure, welche er durch Zersetzung der Bibrombernsteinsäure erhalten hatte, zu versuchen.

Sie hätte nach folgender Gleichung Bromacetylen liefern können:

$$C_4HBrNa_2O + H_2O = C_2HBr + 2CO_2 + Na_2O + H_2$$

Leider konnte er nur über sehr wenig von dieser kostbaren Substanz verfügen. Das erhaltene Resultat scheint ihm aber nichts destoweniger hinreichend beweisend zu sein.

Es wurde ein poröses Gefäss angewendet, um das am positiven Pole entwickelte Gas für sich auffangen zu können. Es war aber nicht möglich, die in dem Apparat enthaltene Luft vollständig auszutreiben. Das Gas enthielt eine kleine Quantität Kohlensäureanhydrid Der Rest bestand zum grössten Theil aus Kohlenoxyd: es war brennbar mit blauer Flamme. Nach dem Entfernen der Kohlensäure konnten 2 Drittheile durch Kupferchlorür absorbirt werden.

Die Bildung des Kohlenoxyds scheint dem Verf. durch die Eigenschaft des Bromacetylens erklärbar, sich mit der grössten Leichtigkeit zu oxydiren, wenn es sich mit Sauerstoff in Berührung findet Man könne deshalb annehmen, dass es sich im Augenblick seiner Bildung oxydirt habe, in dem es den sonst zur Bildung der Kohlensäure dienenden Sauerstoff verbrauchte.

Anstatt $C_2HBr + 2CO_2$

würde man haben $HBr + 4CO$

so dass die Zersetzung des Brommaleinsäurenatrons in folgender Gleichung ihren Ausdruck finde:

$$C_4HBrNa_2O_4 + H_2O = HBr + 4CO + Na_2O + H_2$$

Verf. ist mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt, er hat bereits Itaconsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Milchsäure und

Aconitsäure vorgenommen, aber die Resultate sind noch nicht hinreichend abgerundet, um sie veröffentlichen zu können.

Verf. kann jedoch für jetzt mittheilen, dass es ihm bisher nicht gelungen ist, aus Itaconsäure ein dem Acetylen analoges Gas zu gewinnen, ausserdem dass die Weinsäure unter gewissen Umständen, wie es die Theorie voraussehen lässt, Essigsäure liefert, es bildete sich aber daneben noch eine andere Substanz, die noch nicht isolirt werden konnte, aber die Eigenschaft zeigt, kalische Kupferoxydlösung zu reduciren.

---

## Ueber das Nitrobenzil.

Von *N. Zinin.*

(Aus d. Bullet. de l'academie imp. de St. Pétersbourg.)

Durch J. pr. Chem. XCI. 272.

Wenn man auf einen Gewichtstheil Desoxybenzoin acht Gewichtstheile Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gew. einwirken lässt, so schmilzt dasselbe bei schwachem Erwärmen zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Kochen bald zu Boden sinkt; es entwickeln sich viel rothe Dämpfe, und wenn das Kochen so lange fortgesetzt wird, bis ungefähr die Hälfte verdampft ist, so löst sich alles auf. Giesst man nun den Rückstand in sein 20faches Volum Wasser, kocht ihn damit und giesst die Auflösung vom Bodensatze ab, so bleibt ein gelber schmelzbarer, aber in der kochenden Auflösung unlöslicher Körper zurück. Wir wissen, dass die Auflösung eine der Nitrobenzoësäuren enthält; von dem gelben Körper erhielt ich jederzeit fast zwei Theile aus drei Theilen Desoxybenzoin. Zugleich mit ihm und der Nitrobenzoësäure bildet sich gewöhnlich etwas Benzil.

Denselben gelben Körper erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. auf Benzoin. Am vortheilhaftesten ist es, 1 Theil Benzoin auf 3 Theile Säure zu nehmen und nicht mehr als 10 Grm. Benzoin auf einmal in Arbeit zu nehmen. Wenn man das Benzoin in die auf 0° C. erkältete Säure einträgt, so schmilzt es sogleich und löst sich beim Umschütteln ohne Entwickelung rother Dämpfe zu einer braungelben Flüssigkeit auf;

bald aber fängt diese an sich zu erwärmen und rothe Dämpfe auszustossen, worauf eine heftige Reaction eintritt, begleitet von heftiger Erwärmung, Kochen und Entwickelung einer grossen Menge rother Dämpfe. Bis zu dieser Reaction darf man es nicht kommen lassen, sondern muss die Flüssigkeit, sobald das Benzoin sich aufgelöst hat, schon nach wenigen Secunden in kaltes Wasser giessen, welches man umschüttelt. Man erhält nun auf dem Boden des Gefässes eine dicke ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Auswaschen zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser in der Kälte und sogar bei einer Temperatur von ungefähr 10° C., ziemlich hart und fast farblos ist, und sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge Aether auflöst. 4 Theile Benzoin geben ungefähr 6 Theile des ölartigen Körpers. Aus der ätherischen Lösung setzt sich bald eine grosse Menge eines schwefelgelben Körpers in Form von Körnern ab, welche aus Blättchen oder flachen Nadeln bestehen. Einmal ausgeschieden löst sich der Körper nicht mehr, sogar in einer viel grösseren Menge kochenden Aethers, er ist jedoch immer in Aether noch leichter löslich als in Weingeist. In 72pretg. Weingeist schmilzt er nicht beim Kochen und aus der Lösung darin krystallisirt er beim Erkalten in sehr kleinen flachen Nadeln oder Blättchen, wobei die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur wenig aufgelöst enthält, ganz gesteht; in Wasser ist er unlöslich. Man erhält von dem gelben Körper gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des angewandten Benzoins; neben ihm bildet sich noch ein anderer, ölartiger Nitrokörper, welcher in der ätherischen oder alkoholischen Lösung zurückbleibt. Um den gelben Körper vollständiger aus der ätherischen Lösung auszuscheiden, ist es gut, dieser Lösung ihr gleiches Volum 85 bis 90pretg. Alkohol zuzusetzen. Umkrystallisiren kann man ihn entweder aus Alkohol oder auch aus starker Salpetersäure, in welcher er sich beim Kochen ohne Veränderung auflöst; Aether anzuwenden ist desshalb nicht vortheilhaft, weil in ihm selbst in der Kälte noch viel gelöst bleibt. Auch in starker, kochender Essigsäure löst sich der gelbe Körper, aber nicht so leicht als in Salpetersäure. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus Aether und Alkohol, dann aus Salpetersäure und endlich aus reinem Alkohol gereinigte Körper schmilzt

n dünnen Schichten bei 110° C.; bei stärkerem Erhitzen destillirt er zwar grösstentheils über, aber nicht ganz ohne Zersetzung, nd er kann daher durch Destillation nicht gereinigt werden. Ein Theil des reinen Körpers erfordert zu seiner Auflösung 30 Theile ochenden Alkohols von 85 p.C. und 27 Theile von 92 p.C. Aus etzterer Lösung scheiden sich beim Erkalten 85 p.C. des gelösten Körpers aus. — Der Körper enthält Stickstoff und ist ein Nitroörper; seine *Analysen* haben folgende Resultate gegeben:

0,407 gaben 0,981 Kohlensäure und 0,138 Wasser, folglich 65,67 p.C. Kohlenstoff und 3,76 p C. Wasserstoff.

0,430 gaben 1,040 Kohlensäure und 0,145 Wasser, folglich 65,96 p.C. Kohlenstoff und 3,74 p.C. Wasserstoff.

0,485 Grm. gaben beim Verbrennen nach der Methode von Dumas 5 C.C. Stickstoff bei + 20° C. und 0,748 M. B. St., folglich 5,79, p.C. Stickstoff.

0,531 Grm. gaben nach demselben Verfahren 27 C.C. Stickstoff bei + 23° C. und 0,748 M. B. St., folglich 5,63 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{14}H_9NO_4$.

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 65,88 | 65,67 | 65,96 |
| $H_9$ | 3,53 | 3,76 | 3,74 |
| N | 5,49 | 5,79 | 5,63 |
| $O_4$ | 25,10 | — | — |

Der Körper ist also seiner Zusammensetzung nach Nitroben- ich bemerke aber, dass ich durch die Einwirkung von Salpeäure von 1,51 spec. Gew. auf Benzil nicht diesen Körper, soneinen anderen erhalten habe, welchen ich später beschreiben e.

Beachtung verdient das Zerfallen des Nitrobenzils bei der rkung von Aetzkali in alkoholischer Lösung. Wenn man eisättigten heissen Lösung des Körpers in 85 bis 90 pretg. l eine alkoholische Aetzkalilösung zusetzt, so fängt das Gen zu kochen, nimmt eine blau- oder schmutzig-grüne Farbe che bald verschwindet und in eine braungelbe übergeht, Flüssigkeit trübt sich durch Ausscheidung sehr feiner, nager Krystalle. Wenn man mit dem Zusetzen der Kalilösung sobald eine bleibende, schwache alkalische Reaction einist, und nun erkalten lässt, so wird die über den Kry-

stallen stehende Flüssigkeit nur schwach gefärbt erscheinen, der mit starkem Alkohol ausgewaschene Niederschlag aber ganz farblos sein.

10 Grm. des gelben Körpers in 400 Grm. 90 prctg. Alkohols durch Kochen gelöst und bis zur anfangenden Krystallisation erkaltet bedurften bis zum Eintreten einer schwachen, aber nicht mehr verschwindenden alkalischen Reaction 90 C.C. Kalilösung, welche 4,5 Grm. KO. HO enthielt, und daraus wurden 6,4 bis 6,6 Grm. der feinen nadelförmigen Krystalle erhalten. Diese Krystalle sind ein Kalisalz, welches sich leicht in kochendem Wasser löst (1 Theil in $2^1/_2$ Theilen); — beim Erkalten erfüllt sich diese Lösung mit seideglänzenden, nadelförmigen Krystallen, beim Kochen aber, besonders wenn sie alkalisch ist, bräunt sie sich leicht an der Luft [1]). In starkem Alkohol ist das Salz ganz unlöslich und aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt; aus der heissen Lösung in schwachem Weingeiste krystallisirt es beim Erkalten in mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser Durch Zusatz von Säuren wird aus dem Salze die Säure in gelatinösen Flocken ausgeschieden, welche in Aether, Alkohol und sowohl kaltem als kochendem Wasser gänglich unlöslich sind; beim Kochen mit Wasser fällt der gelatinöse Niederschlag gleichsam zusammen und setzt sich nun leichter zu Boden. In den wässrigen Lösungen der Alkalien löst sich die Säure leicht auf. Das Ammoniaksalz ist dem Kalisalze ähnlich, aber es krystallisirt besser aus der wässrigen Lösung, man erhält es immer gelblich gefärbt, und es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Vermischen einer verdünnten heissen Lösung des Kalisalzes mit einer heissen Lösung von Chlorbaryum in stöchiometrischen Verhältnissen oder mit einem kleinen Ueberschusse des letzteren, trübt sich die Flüssigkeit bald durch das sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidende Baryumsalz. — Das Silbersalz, welches in Wasser unlöslich ist, scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit einer Silberlösung als

---

1) In starker Kalilösung ist das Salz fast unlöslich.

pulverförmiger Niederschlag aus; in Alkohol ist er sehr leicht löslich. Bei der trocknen Destillation giebt das Kalisalz ein Destillat, welches Anilin enthält und beim Erhitzen bis zur Verkohlung bläht es sich stark auf, so dass man zum Verbrennen des Salzes verhältnissmässig grosse Tiegel anwenden muss; die sehr poröse kohlige Masse brennt sich leicht weiss. Das Baryumsalz brennt wie Zunder und verpufft nur wenig. Das Silbersalz fängt beim Erhitzen an der Luft mit einer leichten Verpuffung an zu glimmen, entwickelt viel gelbbraune Dämpfe, welche nach Azobenzil und Anilin riechen und sich an kalten Körpern als Flocken verdichten, und es bleibt mit dem Silber viel Kohle zurück, welche jedoch leicht wegbrennt.

0,355 Grm. vollkommen reinen bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben beim Verbrennen, Befeuchten des Rückstandes mit Schwefelsäure und Glühen 0,177 Grm. Kaliumsalz der Schwefelsäure, also 22,35 p.C Kalium.

0,604 Grm. desselben Salzes gaben 1,002 Kohlensäure und 0,132 Wasser, folglich 45,24 p.C. Kohlenstoff und 2,42 p.C. Wasserstoff.

0,507 Grm. des Salzes gaben nach der Methode von Dumas 35 C. C. Stickstoff bei 20° C. und 0,7546 M. B. St., folglich 7,86 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NKO_4$.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_7$ | 45,08 | 45,24 |
| $H_4$ | 2,81 | 2,42 |
| N | 8,09 | 7,86 |
| O | 22,54 | 22,35 |
| $O_4$ | — | — |

Das Baryumsalz erhielt ich immer von schwach gelblicher Farbe. Aus der Lösung des reinen Kalisalzes, welche durch einen Tropfen Ammoniak kaum alkalisch gemacht war, niedergeschlagen, gut ausgewaschen und bei 120° C. getrocknet gab es folgende Resultate:

0,344 Grm. gaben 0,166 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,55 p.C. Baryum.

0,378 Grm. von einer anderen Bereitung hinterliessen nach der Verbrennung 0,182 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,49 p.C. Baryum.

0,690 Grm. gaben 0,971 Kohlensäure und 0,135 Wasser, folglich 38,37 p.C. Kohlenstoff und 2,17 p.C. Wasserstoff.

0,821 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 52 C.C. Stickstoff bei + 20° C. und 0,756 M. B. St, folglich 7,20 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NBaO_2$.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_7$ | 38,51 | 38,37 |
| $H_4$ | 1,97 | 2,17 |
| N | 6,91 | 7,20 |
| Ba | 33,82 | 33,55 — 33,49 |
| $O_2$ | — | — |

Das Baryumsalz bildet sich auch bei der Einwirkung von rytwasser auf eine weingeistige Lösung von Nitrobenzil, allein gen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der an dieser I tion theilnehmenden Körper kann auf sie keine bequeme und theilhafte Darstellungsmethode basirt werden.

Das Silbersalz bietet sowohl wegen seiner eigenen als wegen der Eigenschaften der Säure keine hinreichende Gar der Reinheit dar; ich habe aber doch bei zwei Portionen von schiedener Bereitung, welche aus möglichst neutralen Lösunge halten waren, den Silbergehalt bestimmt und zufriedenstellende sultate erhalten:

0,317 Grm. Silbersalz gaben bei der Verbrennung 0,139 Grm. 44,16 p.C. Silber.

0,412 Grm. gaben 0,181 Grm. oder 43,93 p.C. Silber.

Die Formel $C_7H_4NAgO_2$ verlangt 44,62 p C. Silber.

Die aus einer erwärmten verdünnten Lösung des Kalin zes durch verdünnte Salpetersäure gefällte, mit kaltem Wasse ausgewaschene und zuerst unter der Luftpumpe über Schwefels dann aber bei 120° C. getrocknete Säure hatte das Ansehen zusammengebackenen, gelblichen Masse, welche ein fast farb Pulver gab; in trockenem Zusande verändert sie sich beim A wahren nicht. Die frischgefällte Säure nimmt nach dem Troc ein viel kleineres Volumen ein, ähnlich wie diess bei allen g nösen Niederschlägen geschieht. Bei der Analyse gab die S folgende Resultate:

0,312 Grm. gaben 0,709 Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser, fo 61,97 p.C. Kohlenstoff und 3,84 p.C. Wasserstoff.

0,411 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 40 C.C. Stic bei + 19° C. und 0,748 M. B. St., folglich 11,00 p.C. Stickstoff.

Daraus berechnet sich die Formel $C_7H_5NO$, welche verlangt.

pulverförmiger Niederschlag aus; in Alkohol ist er sehr leicht löslich. Bei der trocknen Destillation giebt das Kalisalz ein Destillat, welches Anilin enthält und beim Erhitzen bis zur Verkohlung blähet es sich stark auf, so dass man zum Verbrennen des Salzes verhältnissmässig grosse Tiegel anwenden muss; die sehr poröse kohlige Masse brennt sich leicht weiss. Das Baryumsalz brennt wie Zunder und verpufft nur wenig. Das Silbersalz fängt beim Erhitzen an der Luft mit einer leichten Verpuffung an zu glimmen, entwickelt viel gelbbraune Dämpfe, welche nach Azobenzil und Anilin riechen und sich an kalten Körpern als Flocken verdichten, und es bleibt mit dem Silber viel Kohle zurück, welche jedoch leicht wegbrennt.

0,355 Grm. vollkommen reinen bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben beim Verbrennen, Befeuchten des Rückstandes mit Schwefelsäure und Glühen 0,177 Grm. Kaliumsalz der Schwefelsäure, also 22,35 p.C. Kalium.

0,604 Grm. desselben Salzes gaben 1,002 Kohlensäure und 0,132 Wasser, folglich 45,24 p.C. Kohlenstoff und 2,42 p.C. Wasserstoff.

0,507 Grm. des Salzes gaben nach der Methode von Dumas 35 C. C. Stickstoff bei 20° C. und 0,7546 M. B. St., folglich 7,88 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NKO_2$.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_7$ | 45,08 | 45,24 |
| $H_4$ | 2,81 | 2,42 |
| N | 8,09 | 7,86 |
| O | 22,54 | 22,35 |
| $O_2$ | — | — |

Das Baryumsalz erhielt ich immer von schwach gelblicher Farbe. Aus der Lösung des reinen Kalisalzes, welche durch einen Tropfen Ammoniak kaum alkalisch gemacht war, niedergeschlagen, gut ausgewaschen und bei 120° C. getrocknet gab es folgende Resultate:

0,344 Grm. gaben 0,166 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,55 p.C. Baryum.

0,378 Grm. von einer anderen Bereitung hinterliessen nach der Verbrennung 0,182 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,49 p.C. Baryum.

0,690 Grm. gaben 0,971 Kohlensäure und 0,135 Wasser, folglich 38,37 p.C. Kohlenstoff und 2,17 p.C. Wasserstoff.

0,821 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 52 C.C. Stickstoff bei + 20° C. und 0,756 M. B. St., folglich 7,20 p.C. Stickstoff.

tem Wasser unlöslich oder doch sehr schwer löslich, in kochendem bräunt es sich, der grösste Theil davon löst sich auf und aus der Lösung setzen sich beim Erkalten blättrige Krystalle in erheblicher Menge ab Wegen der Schwierigkeit der Reinigung habe ich noch nicht hinreichendes Material zur genaueren Untersuchung dieser Säure bereiten können, aber die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

0,284 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes liessen bei der Verbrennung 0,126 Grm. oder 44,36 p.C Silber zurück.

0,253 Grm. desselben Salzes gaben ferner beim Verbrennen 0,322 Kohlensäure und 0,053 Wasser, folglich 34,71 p.C. Kohlenstoff und 2,32 p.C. Wasserstoff.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_7$ | 34,28 | 34,71 |
| $H_5$ | 2,04 | 2,32 |
| Ag | 44,08 | 44,36 |
| $O_3$ | — | — |

Dieses Resultat lässt den Schluss zu, dass die bei der Einwirkung von Aetzkali auf das Nitrobenzil auftretende Säure gleiche Zusammensetzung mit der Oxybenzoësäure hat, und giebt die Möglichkeit, das Zerfallen des Nitrobenzils in dieser Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_{14}H_9NO_5 + 2.KHO = C_7H_4NKO_2 + C_7H_5KO_3 + H_2O.$$

Und in der That, die Elementarzusammensetzung der bei der Reaction gebildeten Körper, die Menge des in die Reaction eintretenden Kalis und die Menge des dabei erhaltenen Kaliumsalzes der Azobenzoësäure entsprechen der aufgestellten Gleichung.

---

## *Harnitz-Harnitzky.* Ueber die Synthese des Benzoylchlorürs und der Benzoësäure.

Compt. rend. LVIII, 748.

Man weiss, dass sich die Homologen der Essigsäure und Benzoësäure mit einem Ueberschuss von Alkalihydrat, von Kalk- oder Barythydrat in kohlensaures Salz und einen Kohlenwasserstoff zerlegen, welcher 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält als die Säure, wie diess die folgende Formel zeigt:

$$C_nH_m + O_2 = C_{n-1}H_m + CO_2.$$

Unter diesen Umständen giebt z. B. die Essigsäure Sumpfgas und Kohlensäure, die Benzoësäure Benzol und Kohlensäure.

Die Constanz dieser Reactionen hat mich auf die Idee geführt, die Bedingungen zu suchen, unter welchen man umgekehrt die Kohlenwasserstoffe mit Kohlensäure vereinigen könnte und damit zugleich die Analogie zu bestätigen, welche zwischen den Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_nH_{2n+2}$ und denen der Reihe $C_nH_{2n-6}$ existirt.

Zu diesem Ende liess ich Kohlenstoffoxylchlorür, das zweite Chloranhydrid der Kohlensäure auf den Dampf von Benzol einwirken. Das ganz reine Oxychlorür wurde in eine dem Lichte ausgesetzte und erhitzte Retorte eingeleitet, in welche gleichzeitig Benzoldampf einströmte. Die Retorte wurde mit einer in Wasser getauchten Vorlage verbunden.

Die Reaction der beiden Körper aufeinander findet nur statt, wenn sich das Benzol im Dampfzustand befindet, flüssiges Benzol ist ohne Wirkung. Während der ganzen Reaction entwickelt sich beständig Chlorwasserstoff.

Das erhaltene Product von dem unangegriffenen Benzol auf dem Wasserbad getrennt destillirt zwischen 195° und 200°. Bei einer zweiten Destillation wurde ein Product von dem Siedepunkt 198° erhalten, welches einen penetrenten die Augen und Lungen angreifenden Geruch besitzt mit leuchtender stark russender, grünlicher Flamme brennt in Wasser zu Boden sinkt, indem es sich nach und nach in eine krystallinische Masse verwandelt.

Diese krystallinische Masse löst sich sehr wenig in kaltem, weit mehr in siedendem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen in langen Krystallen aus, die bei 121°,5 schmelzen, sie sublimirt sehr leicht in schönen Krystallen, welche an diejenigen der Benzoësäure erinnern. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser besitzt eine saure Reaction und beim Sättigen derselben mit kohlensaurem Kalk erhält man die für die Benzoësäure so charakteristischen Krystalle des Kalksalzes.

Die Analyse des Silbersalzes führte zu folgendem Resultat

| | gefunden | berechnet |
|---|---|---|
| Silber | 47,08 | 47,16 |

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Flüssigkeit, welche aus der Reaction von Phosgengas auf Benzoldampf hervorgeht nichts anderes ist als Benzoylchlorür, was durch ihren Siedepunkt und ihr Verhalten gegen Wasser bewiesen ist.

Die sich hierbei bildende Säure ist Benzoësäure und nicht Salylsäure, wie der Schmelzpunkt und die Krystallform des Kalksalzes beweist.

(Die Salylsäure schmilzt bei 119° und die Benzoësäure bei 121°, der benzoësaure Kalk krystallisirt in Federfahne ähnlichen Krystallen, der salylsaure Kalk in warzenförmigen Aggregaten.).

Die hier mitgetheilte Reaction kann durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$C_6H_6 + COCl_2 = HCl + C_7H_5OCl,$$
$$C_7H_5OCl + H_2O = C_7H_6O_2 + HCl.$$

Man weiss, dass Berthelot das Aethylen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von metallischem Kupfer d. h. dass er aus unorganischen Körpern eine organische Verbindung erzeugt hat, welche man mit Hülfe von Schwefelsäure in gewöhnlichen Alkohol überführen kann. Aus Alkohol hat er Benzol erhalten und dieses liefert wie meine Versuche zeigen mit Phosgengas Benzoylchlorür. Hieraus folgt, dass die Benzoësäure, ein an Kohlenstoff reicher organischer Körper durch Synthese aus den Elementen dargestellt werden kann.

Die Reaction des Phosgengases auf Benzol gestattet die Annahme, dass es möglich sein wird aus Toluol, Xylol, Cumol und Cymol die Homologen der Benzoësäure darzustellen. Ich bin eben damit beschäftigt diese Annahme zu bewahrheiten. Diese Untersuchungen sind in dem Laboratorium von Wurtz ausgeführt, dessen wohlwollender Rath mir bei meiner Arbeit niemals fehlte.

---

## *A. Lallemand.* Notiz über die Cyanüre des Kupfers und einige ihrer Verbindungen.

Compt. rend. LVIII, 750.

Ich hatte Gelegenheit ein krystallisirtes Salz zu beobachten von schön violetter Farbe und einem Glanz, der an den des Ani-

linvioletts erinnert. Es hatte sich nach langer Zeit aus einem Kupferbad abgesetzt, welches durch Auflösen des Niederschlags von Cyankalium in Kupferoxydsalz in einem Ueberschuss von Cyankalium bereitet war. Durch das Studium der Zusammensetzung dieses Salzes und durch Versuche dasselbe zu erzeugen wurde ich darauf geführt, die Verbindungen des Cyans mit dem Kupfer darzustellen, deren Constitution und Eigenschaften meines Wissens in keinem chemischen Werke mitgetheilt sind.

Es existiren, wie sich erwarten lässt, zwei Cyanüre des Kupfers, wovon das eine dem Oxydul, das andere dem Oxyd dieses Metalls entspricht. Die Verbindung CyCu ist ein sehr unbeständiger Körper, den man nur rein darstellen kann, indem man Blausäure und frisch gefälltes Kupferoxyd in Wechselwirkung bringt. Es stellt ein grünes amorphes Pulver dar, welches schon unter 180° sehr reines Cyan entwickelt und als Rückstand ein weisses Pulver lässt, das nichts anderes ist, als $CyCu_2$.

Dieses letztere, welches Aehnlichkeit mit dem Protochlorür des Kupfers hat, ist im Gegentheil ein Körper von grosser Beständigkeit, welcher unterhalb der Rothglühhitze schmilzt und sich erst in der Weissglühhitze zersetzt. Es löst sich in Ammoniak und die Lösung desselben färbt sich bei Berührung mit der Luft sehr rasch dunkelblau, es kann sich mit der Cyansäure der Alkalimetalle verbinden und krystallisirbare Doppelsalze bilden, welche in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen leichter löslich sind und alle die folgende Zusammensetzung haben:

$$CyMe, 2\ CyCu_2$$

Das Kalium- und Ammoniumdoppelsalz, welche ich besonders untersuchte, besitzen eine gleiche Krystallform. Es sind gerade Prismen mit rectangulärer Basis, mehr oder weniger abgerundet je nach dem Grade der Reinheit der Lösungen, aus denen sie krystallisirten. Sie enthalten kein Krystallwasser. Ihre wässrige Lösung präcipitirt eine grosse Anzahl von neutralen Salzen ähnlich wie Ferrocyankalium, d. h. indem das Alkalimetall gegen andere Metalle ausgewechselt wird. So erhält man in neutralen Quecksilberoxydsalzen einen weissen, in Silbersalzen einen bläulichen

Niederschlag. Die Kupferoxydsalze geben selbst einen grünen Niederschlag, welcher folgende Zusammensetzung hat

$$CyCu, 2\ CyCu_2$$

Trotzdem darf man diese mit dem Ferrocyankalium nicht zusammenstellen, und sie als Cuprocyanalkalimetalle betrachten; denn die schwächsten Säuren zersetzen das alkalimetallhaltige Doppelsalz und scheiden das Kupferprotocyanür ab.

Die Unbeständigkeit des Kupferbicyanürs und die geringe Löslichkeit der Verbindungen, welche das Protocyanür mit den Alkalimetallcyanüren zu bilden vermag, erklären die mannigfaltigen Reactionen, welche man beobachtet, wenn man ein Kupferoxydsalz auf Cyankalium z. B. wirken lässt. Wenn man allmälig das Kupferoxydsalz in die von kohlensaurem Kali freie Cyankaliumlösung eingiesst, so löst sich der entstehende Niederschlag beim Schütteln wieder auf, gleichzeitig erhitzt sich die Flüssigkeit, nimmt eine Rosafärbung an, die zuletzt in weinroth übergeht und entwickelt einen sehr starken Cyangeruch. Bei fortgesetztem Eingiessen von Kupfersalz entfärbt sich die Flüssigkeit und man erhält einen reichlichen krystallinischen Niederschlag des Doppelsalzes von Cyankalium mit Kupferprotocyanür von der oben angegebenen Zusammensetzung. Dieser Niederschlag ist immer begleitet von freiem Protocyanür und einer braunen Materie, die bei der Einwirkung des Wassers auf freies Cyan entsteht. Wenn man das Cyankalium in das überschüssige Kupfersalz giesst, so bemerkt man eine reichliche Entwicklung von Cyan, der Niederschlag enthält noch von dem Kupferkaliumcyanür, aber ein Theil dieses Salzes tauscht sein Kalium gegen Kupfer aus, so dass auch das oben angegebene grüne Doppelsalz beigemischt ist. Mit Cyanammonium findet die Reaction in derselben Weise statt.

Man sieht hieraus, dass bei der doppelten Zersetzung von Alkalimetallcyanüren mit neutralen Kupferoxydsalzen sehr complicirte Gemische erhalten werden, welche man bisher mit den wirklichen Cyanüren des Kupfers hat verwechseln können.

Ich füge noch hinzu, dass das violette Salz, welches mich zu diesen Untersuchungen führte, nichts anderes war als das Ammoniumdoppelcyanür $CyNH_4$, $2\ CyCu_2$ Dieses Salz ist in reinem

Zustand weiss und war violett gefärbt durch eine sehr kleine Menge Ferrocyankupfer, welches man leicht mit verdünnter Salpetersäure davon trennen konnte.

---

## Aus der Chem. Soc. London.

Sitzung vom 21. April.
Chem. News IX. 209.

Zunächst theilte Prof. Wanklyn einige mit Erlenmeyer gemeinschaftlich angestellte Versuche über die Hexylverbindungen mit, von denen wir einen Theil schon früher publicirten, den andern Theil werde ich in einem der nächsten Hefte nachtragen.

Hierauf las Dr. Redwood eine Abhandlung von

*Prof. R. V. Tuson* über die Alkaloide in den Ricinus- und Crotonsamen.

*Ricinin* nennt Verf. ein in dem Ricinussamen aufgefundenes Alkaloid.

*Darstellung.* Die zerquetschten Samen werden mit Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug wird im Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt und die alkoholische Flüssigkeit abkühlen lassen um harzartige Substanzen abzuscheiden. Das Filtrat wird dann zum Theil abgedampft und einige Zeit stehen gelassen, bis das unreine Ricinin auskrystallisirt ist. Dieses wird wieder in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Man erhält dann die reine Substanz in farblosen rectangulären Prismen und Blättchen, welche einen dem des Bittermandelöls ähnlich bitteren Geschmack besitzen und sich mit unbedeutendem Verlust sublimiren lassen. Auf dem Platinblech erhitzt schmelzen sie und verbrennen mit russender Flamme. Wasser und Alkohol lösen das Ricinin auf, aber in Aether und Benzol ist es unlöslich. Beim Erhitzen mit kaustischem Kali entwickelt sich Ammoniak. Es löst sich wie es scheint ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure. Weder kalte noch heisse Salpetersäure entwickelt damit rothe Dämpfe, beim Abdampfen bleiben farblose nadelförmige Krystalle Chlorwasserstoff bildet damit ein Salz, welches sich während des Abdampfens zersetzt.

Wenn die wässrige Lösung der Chlorwasserstoffverbindung mit Platinchlorid versetzt wird, so entsteht kein Niederschlag, aber beim langsamen Verdampfen scheidet die Lösung sehr bestimmte oktaëdische Krystalle aus. Die kalt gesättigte Chlorwasserstofflösung wird ganz fest, wenn man ihr Quecksilberchloridlösung zusetzt, indem sich schön seideglänzende Krystalle des Doppelsalzes bilden. Bei der Einwirkung von Wasser auf Ricinusöl erhielt Verf. Ricinin, welches dem beschriebenen vollkommen ähnlich ist. Zwei Grane des neuen Alkaloids einem Kaninchen eingegeben wirkten weder giftig noch abführend.

Nach einer ähnlichen Methode wie die oben beschriebene konnte Verf. aus den Crotonsamen einen krystallisirten Körper gewinnen, welcher mit dem Cascarillin viel Aehnlichkeit zeigt, aber sich davon unterscheidet in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. (Die Zusammensetzung dieser krystallisirten Substanzen ist in unserer Quelle nicht mitgetheilt. D. R.)

Hierauf trug Dr. Odling eine Abhandlung vor von

*A. Kekulé.* Ueber die Wirkung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff auf mehratomige Säuren und über das Verhalten der Jodsubstitutionsproducte gegen Jodwasserstoff.

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Atomigkeit der Säuren eine wichtigere Betrachtung ist, als ihre Basicität, und dass man, wenn man die theoretische Constitution der Säuren ins Auge fasst, den Wasserstoff in ihnen in drei bestimmt verschiedenen Verbindungsformen annehmen kann, so zwar, 1) dass der Wasserstoff dem Radical der Typentheorie angehört, 2) dass er (als Säurewasserstoff) durch Metalle vertreten werden kann, 3) dass er (als Alkoholwasserstoff) nicht in gleicher Weise ersetzt werden kann. Solche mehratomige Säuren, deren Basicität geringer ist als ihre Atomigkeit, müssen bezüglich der Natur ihrer typischen Wasserstoffatome zwischen die Alkohole und die Säuren gestellt werden, deren Atomigkeit mit ihrer Basicität zusammenfällt. Die nächste Ursache dieser Verschiedenheit muss in der Natur der die Wasserstoffatome umlagernden oder damit verbundenen Atome gesucht werden, so dass die chemische Natur des gewöhnlich durch Wasserstoffatome eingenommenen Raumes die Resultirende aller Anziehungskräfte

sein wird, welche die verschiedenen umlagernden Atome auf diesen Raum ausüben. Bezüglich der Constitution der Glycolsäure und anderer mehratomigen Säuren, deren Basicität niedriger ist, als ihre Atomigkeit und deren typische Wasserstoffatome nicht von gleichem Werthe sind, so erklärt Verf. deren Verhalten so, dass die eine Seite ihres Moleküls aus einem Alkohol, die andere aus einer Säure gebildet sei. In der Absicht diese theoretischen Anschauungen durch Thatsachen zu stützen, dachte Verf. an den Umstand, dass die Alkohole durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff Chlorüre oder Bromüre liefern z. B.

$$C_2H_6O + HBr = H_2O + C_2H_5Br;$$

während die Reaction bei den Säuren umgekehrt ist, d. h. das Chlorür oder Bromür sich mit Wasser zersetzt so:

$$C_2H_3OBr + H_2O = HBr + C_2H_4O$$

Wenn nun in der Glycol- und Milchsäure die eine Seite des Moleküls sich wie ein Alkohol, die andere Seite wie eine Säure verhält, so müssen diese Säuren bei der Einwirkung von Bromwasserstoff dieselbe Umwandlung wie die Alkohole erfahren und unter Wasserbildung Bromüre liefern. Diese Bromüre sind bekanntlich identisch mit den Bromsubstitutionsproducten der Essig- und Propionsäure. Dieselben Producte müssen sich daher als eine Art von Aethern aus Glycolsäure und Milchsäure bilden:

1. $C_2H_4O_3 + HBr = H_2O + C_2H_3BrO_2$

2. $C_3H_6O_3 + HBr = H_2O + C_3H_5BrO_2$.

In ähnlicher Weise müsste die zweibasische dreiatomige Aepfelsäure nach folgender Gleichung Brombernsteinsäure

$$C_4H_6O_5 + HBr = H_2O + C_4H_5BrO_4$$

und die zweiabasische, vieratomige Weinsäure in gleicher Weise Bibrombernsteinsäure liefern

$$C_4H_6O_6 + (HBr)_2 = 2H_2O + C_4H_4Br_2O_4.$$

Verf. beschreibt dann seine Versuche, mit Glycolsäure Milch- und Aepfelsäure deren Resultate im Allgemeinen die entwickelten Ansichten stützen. — (Eine genauere Beschreibung dieser Versuche, Einwirkung von Bromwasserstoff auf die genannten Säuren und der gewonnenen Resultate ist in den Ann. Chem. Pharm. CXXX. 11 u. s. f. mitgetheilt, auf die wir verweisen d. R.)

Bei Besprechung der Reaction von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsproducte deutete Verf. auf einige Unterschiede hin, welche Chlor und Brom einerseits und Jod andrerseits in ihrem Verhalten zeigen, und welche sich leicht auf verschiedene Grade der Verwandtschaft dieser Körper zu Wasserstoff zurückführen lassen. Verf. fand, dass sich die Jodessigsäure nach Perkin und Duppa dargestellt, durch rauchende Jodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Jod zersetze und ebenso die Jodpropionsäure von Beilstein, aber bei einer höheren Temperatur, nach folgenden Gleichungen:

1. $C_2H_3J\Theta_2 + HJ = C_2H_4\Theta_2 + J_2$
2. $C_3H_5J\Theta_2 + HJ = C_3H_6\Theta_2 + J_2$.

Da diese Reaction der Jodwasserstoffsäure auf die Jodsubstitute der organischen Säuren sich als eine allgemeine herausgestellt hat, so ist es einleuchtend, dass Jodsubstitute niemals durch die Wirkung von Jod auf organische Säuren erzeugt werden können. Wenn Jodsalicylsäure mit Jodwasserstoff erhitzt wird, so schied sich viel freies Jod aus, indem sich Salicylsäure regenerirte

$$C_7H_5J\Theta_3 + HJ = C_7H_6\Theta_3 + J_2.$$

Diese Beobachtung mache die Mittheilung von Kolbe und Lautemann, nach welchen das Gegentheil stattfinden soll, etwas zweifelhaft. Es sei übrigens möglich, die Bildung von Jodsalicylsäure durch die Dazwischenkunft eines Alkalis zu bewirken und die Reaction nach folgender Gleichung bestätige sich:

$$C_7H_6\Theta_3 + J_2 + KH\Theta = C_7H_5J\Theta_3 + H_2\Theta + KJ.$$

Unter diesen Umständen werde stets ein rother Körper von der Zusammensetzung

$$C_6H_2J_2\Theta$$

gebildet, der schon von Lautemann bemerkt worden sei. Verf. fand, dass die Gegenwart von Jodsäure die Reaction von Jod auf die organischen Substanzen unterstütze. Bei der Anwendung von Jodwasserstoff fand Verf. keine Schwierigkeit, Glycolsäure in Essigsäure zu verwandeln und er hält es für wahrscheinlich, dass diese Reaction in zwei Phasen verlaufe:

$$C_2H_4\Theta_3 + HJ = H_2\Theta + C_2H_3J\Theta_2$$
$$C_2H_3J\Theta_2 + HJ = J_2 + C_2H_4\Theta_2$$

Der Verf. ist der Meinung, dass diese Reaction in einer grossen Anzahl von ähnlichen Fällen anwendbar sei, deren einige am Schluss seiner Abhandlung mit dem Bemerken namhaft gemacht war, dass er mit der experimentellen Bestätigung beschäftigt sei:

$$\underset{\text{Jodoform}}{CHJ_3} + HJ = J_2 + \underset{\text{Methylenjodür}}{CH_2J_2}$$

$$\underset{\text{Aethylenjodür}}{C_2H_4J_2} + HJ = J_2 + \underset{\text{Aethyljodür}}{C_2H_5J}$$

$$\underset{\text{Aethylenjodür}}{C_2H_4J_2} + CH_3J = J_2 + C_2H_4(CH_3)J = \underset{\text{Propyljodür}}{C_3H_7J}$$

$$\underset{\text{Jodessigsäure}}{C_2H_3JO_2} + CH_3J = J_2 + C_2H_3(CH_3)O_2 = \underset{\text{Propionsäure.}}{C_3H_6O_2}$$

Prof. Williamson konnte sich nicht einverstanden erklären mit allen Propositionen der interessanten Abhandlung des Verf. Die Unterscheidung zwischen Alkoholwasserstoff und Säurewasserstoff sei, so meine er, unnöthig und nicht durch die Thatsachen gestützt und die Speculation bezüglich der Räume um die Wasserstoffatome sei nicht gut in der Theorie; (diese Bemerkung scheint von dem Ref. der chem. News nicht richtig aufgefasst zu sein d. R.)

Perkin bemerkte, er habe vor 3 oder 4 Jahren in den Chem. News eine Mittheilung über die Verwandlung von Bromessigsäure in Glycolsäure und Einiges über Glycol- und Milchsäure veröffentlicht, das jetzt als neue Thatsachen vom Verf. vorgebracht würde.

Wanklyn bemerkt, er habe Versuche gemacht über die Wirkung von Jodwasserstoff auf Aethylenbromür und Aethylenjodür und gefunden, dass Jod in Freiheit gesetzt werde und dass die Reactionen, deren Eintreten Prof. Kekulé vermuthete, bereits als wahr erkannt seien.

Dr. Hofmann bemerkte, dass er mit grossem Interesse den wichtigen Auseinandersetzungen in Prof. Kekulé's Abhandlung gefolgt sei, ganz besonders aber denen, welche sich auf die Wirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitute beziehen. Die Wirkung von Jodwasserstoff auf Jodessigsäure und Jodpropionsäure sei voll-

kommen analog derjenigen auf Jodanilin, worüber er in einer früheren Sitzung der Gesellschaft ausführlich berichtet habe [1]).

$$C_6H_6JN + HJ = C_6H_7N + JJ$$

Jodanilin Anilin

$$C_2H_3JO_2 + HJ = C_2H_4O_2 + JJ$$

Jodessigsäure Essigsäure

Aber er sei noch weiter gegangen und habe gezeigt, dass bei der Anwendung von Alkyljodüren z. B. Aethyljodür statt Wasserstoffjodür, das Radical Aethyl an die Stelle des Jods in dem Jodanilin eingeführt werde um Aethyl-Anilin zu bilden:

$$C_6H_6JN + C_2H_5J = C_6H_6(C_2H_5)N + JJ.$$

Jodanilin Aethylanilin.

Wenn er Gelegenheit nehme, die Gesellschaft an diese Versuche zu erinnern, so sei er weit entfernt, den Werth oder die Originalität der Experimente von Kekulé verkleinern zu wollen, welcher augenscheinlich unabhängig von ihm und ohne seine Beobachtungen zu kennen zu diesen Resultaten geführt worden sei. Aber da Kekulé am Schlusse seiner Abhandlung die Ansicht ausgesprochen habe, er wolle diese Versuche fortsetzen und die Wirkung von Alkyljodüren auf Jodsubstitute prüfen, so halte er es für wünschenswerth bei dieser Gelegenheit das Recht für sich in Anspruch zu nehmen, eine Reaction, die er zuerst ermittelt habe weiter zu bearbeiten.

H. bemerkte dann weiter, dass die Wirkungsweise der Jodwasserstoffsäure sich leicht bei der Darstellung des Jodanilins und ähnlicher Substanzen verfolgen lasse. Das beste Resultat werde jedesmal erzielt, wenn man so viel Jod anwende, dass nur die Hälfte des Anilins in Jodanilin verwandelt werde, und die ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure Jodwasserstoffanilin bilden könne:

$$C_6H_7N + J_2 = C_6H_6JN + C_6H_7N,HJ$$

Anilin Jodanilin Jodwasserstoffanilin.

Dieselbe Beobachtung habe H. bei der Bereitung des Jodtoluidin, einer Base von bemerkenswerther Schönheit, die er in den letzten Tagen dargestellt habe, gemacht.

---

1) Siehe diese Zeitschr. VII.

H. bemerkt zum Schluss, dass die Ueberführung des Jodoforms in Methylenjodür durch blosses Erhitzen, welche er vor einigen Jahren [1]) der Gesellschaft mitgetheilt habe, ohne Zweifel auf einer secundären Reaction von durch Zersetzung eines Theils des Jodoforms gebildeten Jodwasserstoffsäure auf Jodoform beruhe. Es seien bei dieser Reaction grosse Quantitäten Jod in Freiheit gesetzt worden. Die so erhaltenen Resultate könne man als Vorausbestätigung der Vermuthung von Kekulé betrachten, dass Jodoform durch Jodwasserstoff in Methylenjodür verwandelt werde.

---

## *Greville Williams.* Ueber Acetanilid.

J. chem. soc. Lond. II. 106.

Das Acetanilid ist eine von den zahlreichen Substanzen, welche Gerhardt im Jahre 1852 bei der Einwirkung von Anhydriden oder Chloriden einbasischer Säuren auf gewisse primäre Monoamine dargestellt hat. Die Reactionen, durch welche es entsteht, sind ziemlich einfach

$$\underset{\text{Acetylchlorür}}{C_2H_3OCl} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_8H_9NO} + HCl$$

oder

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{C_4H_6O_3} + \underset{\text{Anilin}}{2(C_6H_7N)} = \underset{\text{Acetanilid}}{2(C_8H_9NO)} + H_2O$$

Diese Reactionen sind die einzigen in den Lehrbüchern angeführten, aber es muss möglich sein, durch einen einfacheren Process Acetanilid darzustellen.

Verf. fand, dass man das Acetanilid mit Leichtigkeit in grosser Menge darstellen könne, wenn man Anilin mit starker Essigsäure cohobirt. Dabei wird natürlich nur Wasser ausgetrieben, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Essigsaur. Anilin}}{C_8H_{11}NO_2} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_8H_9NO} + H_2O$$ [2])

---

1) J. chem. soc. XIII. 65.

2) Dieselbe Reaction, welche Kündig zur Darstellung des Acetamids benutzt. E.

Warum aber das essigsaure Anilin bei Gegenwart von Wasser so leicht entwässert wird, ist nicht ganz klar.

Beim Kochen des Products der Reaction mit Wasser und Filtriren der heissen Lösung wird die Verbindung beim Abkühlen in kleinen vollkommen reinen Krystallen abgeschieden.

Eine andere Methode der Darstellung besteht darin, dass man die genannten Materialien eine Zeit lang kocht und dann destillirt, bis das Product im Retortenhals fest zu werden beginnt. Wenn man dann die Vorlage wechselt, so destillirt das Acetanilid vollkommen farblos über. Der Hals der Retorte muss sehr heiss gehalten werden, um das Festwerden der Masse und Verstopfen des Halses zu vermeiden.

Die erste Darstellung nach dieser Methode lieferte ein Product, dessen Verbrennung mit chromsaurem Blei zu folgenden Resultaten führte:

*Analyse.* 0,2483 grm. gaben 0,6506 Kohlensäure und 0,1552 Wasser. Die Formel $C_8H_9NO$ verlangt folgende Zahlen:

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 71,46 | 6,94 |
| berechnet | 71,11 | 6,67 |

Bei einstündigem Kochen gleicher Aequivalente gewöhnlichen Eisessigs und Anilin und nachherigem Destilliren erhält man eine der angewendeten Säure gleichkommende Menge des reinen Products.

Ich erfuhr kürzlich von Perkin, dass das Acetanilid manchmal als Begleiter des rohen Anilins bei der Darstellung desselben nach Bechamp auftritt, besonders wenn die angewendete Säure stark und in grossem Ueberschuss vorhanden ist.

*Eigenschaften.* Entweder eine paraffinähnliche Masse, wenn es durch Destillation gewonnen ist oder kleine farblose Blättchen, wenn es aus Wasser krystallisirt wurde. Es hat einen schwachen charakteristischen Geruch. Es schmilzt nach Gerhardt bei 100° nach meiner Beobachtung bei 101°; das spec. Gew. des geschmolzenen Products wurde bei 10,5° = 1,099 gefunden.

Es destillirt, wie Gerhardt schon angegegeben, ohne Zersetzung, ich fand den Kochpunkt unter 755 Mm. Druck bei 295°.

Ich habe eine sorgfältige Dampfdichtebestimmung von einem sehr reinen Product gemacht. Wegen des sehr hohen Siedpunkts war es nothwendig den Ballon in einem Quecksilberdampfbad zu erhitzen wie es H. Sainte-Claire-Deville angiebt.

| | I | II |
|---|---|---|
| Angewandte Substanz | 0,1431 grm. | 0,1412 grm. |
| Temperatur des Dampfs | 350° | 350° |
| „ der Luft | 16° | 16° |
| Luftdruck | 755 Mm. | 766 Mm. |
| Capacität des Ballons | 92 C.C. | 92,5 C.C. |
| Rückständige Luft | 0,5 C.C. | 0,25 C.C. |
| Dichtigkeit | 4,887 | 4,807 |

| Mittel | Berechnet[1] für 2 Vol. |
|---|---|
| 4,847 | 4,671 |

Obgleich das Acetanilid die Temperatur des siedenden Quecksilbers so gut wie fast kein anderer organischer Körper verträgt, so lässt es doch immer einen bräunlichen Rückstand in dem Ballon, welcher in Alkohol und Benzol unlöslich ist, aber durch concentrirte Schwefelsäure leicht aufgenommen wird.

Acetanilid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ätherischen Oelen; aus einer heissen Lösung in Citronenöl krystallisirt es beim Erkalten in langen schönen Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser nicht gefällt.

Es löst sich sehr leicht in warmer Schwefel- und Salzsäure. In kalt gehaltener Salpetersäure löst es sich unter Bildung von β Nitranilin[2], welches durch Wasser ausgefällt wird.

Das Acetanilid liefert beim Behandeln mit Natrium in hoher Temperatur eine grosse Menge Anilin und eine sehr kleine Quantität eines basischen Oels von hohem Siedpunkt, welches noch nicht vollständig untersucht ist.

Nachdem nun das Acetanilid mit grosser Leichtigkeit und geringen Kosten dargestellt werden kann, wird es ohne Zweifel den Ausgangspunkt für zahlreiche Untersuchungen abgeben.

---

1) $H_2O$ = 2 Vol.

2) Diese Reaction wurde bei den Untersuchungen von A. W. Hofmann und Mills angewendet.

Dr. *Gräger.* **Das Schwefelblei als Entfärbungsmittel für Pflanzensäuren.**

Arch. Pharm. CXVIII. 101.

Es ist eine allen Technikern wohlbekannte Thatsache, dass die Entfärbung von Pflanzensäuren-Laugen oft mit grossen Schwierigkeiten und nicht selten auch mit empfindlichen Verlusten verbunden ist, anderer Uebelstände, namentlich der Verunreinigung der Säuren durch phosphorsauren Kalk, wenn man Knochenkohle anwendet, nicht zu gedenken. Nicht weniger störend ist die ungleiche Wirksamkeit der Knochenkohle, so dass oft grosse Mengen aufgewendet werden müssen, ehe sich die Säurelauge bis auf den nöthigen Grad entfärbt zeigt. Es wird hierdurch nicht allein die Menge des phosphorsauren Kalks vermehrt, auch das Auswaschen solcher grossen Mengen von Knochenkohle verursacht ebenfalls Kosten und Zeitverlust. Angesichts dieser vielfachen unleugbaren Uebelstände bei Anwendung von Knochenkohle — gereinigte Thierkohle schliesst sich ihres hohen Preises wegen schon von selbst aus, und würde auch, wenn der Kostenpunkt nicht in Betracht gezogen werden sollte, rücksichtlich der Verunreinigungen ähnliche Uebelstände zur Folge haben — darf die Mittheilung eines Verfahrens, welches von diesen Uebelständen frei und zugleich weit billiger wäre, nur auf einen guten Empfang rechnen. Nach einer Reihe vieler und zum Theil selbst kostspieliger Versuche hat Verf. ein solches Verfahren in der Anwendung des Schwefelbleies als Entfärbungsmittel für den oben bezeichneten Zweck aufgefunden, und kann dieses Verfahren allen Weinsäure-Fabrikanten um so mehr empfehlen, als in dem eigenen Betriebe, wo stets mit vielen Tausenden von Pfunden Säurelauge gearbeitet wird, die Erfahrung gemacht wurde, dass dasselbe die Anwendung der Knochen- so wie auch der Stenhouse'schen Thierkohle in seiner Wirksamkeit bei weitem übertrifft, die Laugen in keiner Weise mit fremden Stoffen verunreinigt und noch weit billiger sich herausgestellt hat. Bei den durch Knochenkohle entfärbten Laugen ist es ein grosser Uebelstand, dass, wenn auch die erste,

selten auch die zweite Krystallisation nach dem gehörigen Eindampfen noch grosse, völlig klare Krystalle liefert, diess bei den folgenden Krystallisationen nicht mehr der Fall ist, indem sich alsdann die Krystalle mit einer weissen Rinde oder Schicht von weinsaurem (?) Kalk umkleiden und so das Product unverkäuflich machen. Anfangs hielt Verf. diese trübe weisse Schicht für Gyps, allein unter dem Mikroskope fand er bald, dass es kein Gyps war, und ein kleiner Versuch belehrte ihn, dass sie aus reinem phosphorsauren Kalk bestand. Eine Wiederauflösung dieser Krystalle und Umkrystallisation der Säure gab kein besseres Resultat, so dass nichts übrig blieb, als die Lauge mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure zu versetzen, so die Phosphorsäure abzuscheiden und dann die Lauge wieder zur Krystallisation einzudampfen, die alsdann schliesslich stark phosphorsäurehaltig wurde. Dieselben Erfahrungen mit denselben nachtheiligen Erfolgen wird man in jeder Weinsäurefabrik gemacht haben und noch machen, und es lässt sich wohl nicht leugnen, dass sie störend genug sind, um nicht den dringenden Wunsch nach einem besseren Verfahren rege zu machen.

Die Anwendung des Schwefelbleies zum Entfärben erfordert indessen einige, jedoch leicht zu erfüllende Vorsichtsmassregeln; es muss reines Schwefelblei sein und darf durchaus kein schwefelsaures Bleioxyd enthalten, welches in concentrirter Lauge von Weinsäure sehr leicht löslich ist, und also die Weinsäure verunreinigen würde.

Darstellung des Schwefelbleies.

Es konnte wohl, bei dem grossen Bedarf an Schwefelblei, nicht daran gedacht werden, dasselbe in der Weise darzustellen, dass man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung eines Bleisalzes leite, abgesehen von dem unangenehmen Geruch und dem Nachtheil für die Gesundheit, würde man dadurch eine Operation in den Betrieb geführt haben, die nach allen Richtungen nur Störungen der unangenehmsten Art zur Folge gehabt hätte. Nachdem Verf. daher erst die Ueberzeugung von der Vortrefflichkeit der Wirkung gewonnen, und auch für die eben in Arbeit befindliche Lauge die Menge Schwefelblei kennen gelernt hatte, die zum

Entfärben einer gewissen Portion Säurelauge erforderlich war, wurde die dem Schwefelblei entsprechende Menge Bleizucker in Wasser gelöst und alsdann geradezu durch rohes Schwefelnatrium gefällt. Hierbei ist die Vorsicht zu beobachten, dass man unter allen Umständen einen Ueberschuss von Schwefelnatrium anwende, damit man nicht Gefahr laufe, das niemals fehlende schwefelsaure Bleioxyd unzersetzt zu lassen. Es genügt darum auch nicht, dass man an der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit kein Blei mehr findet; man muss im Gegentheil nach längerer Digestion bei öfterem Umrühren sich überzeugen, dass wirklich ein Ueberschuss von Schwefelnatrium in der Flüssigkeit vorhanden ist, indem man nur in diesem Falle sicher sein kann, alles vorhandene schwefelsaure und kohlensaure Bleioxyd, so wie auch Chlorblei zerlegt zu haben. Man lässt nun absetzen, decantirt und wäscht in dem Bottich, worin man die Fällung vorgenommen, zunächst mit reinem Wasser, zuletzt mit solchem, dem man etwas Säure zugefügt hat, und schliesslich auf einem Taylor'schen Filter vollkommen aus. Man verwendet das Schwefelblei im nassen Zustande, indem man es nach Bedürfniss der Säurelauge zufügt. Obgleich beim Erwärmen der Lauge mit dem Schwefelblei ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt, so habe Verf. doch niemals in der gereinigten Lauge auch nur eine Spur Blei gefunden.

Die so entfärbten Laugen liefern bis zum Schluss klare und ungefärbte Krystalle. Aus dem Vorstehenden ergiebt sich zugleich, dass man Blei durch Schwefelsäure aus der Weinsäure nicht abscheiden kann; auch nicht umgekehrt.[1])

---

1) Den jetzt fast constant auftretenden Bleigehalt der käuflichen Weinsäure findet man nach H. Ludwig am sichersten durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak, Zusatz von etwas Schwefelammonium und schwaches Ansäuren mit Salzsäure.

## Ueber einige neue Derivate der Salicylsäure.

Von Dr. *R. Schmitt* [1]).

In meiner Arbeit über die Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure [2]) habe ich auf die Beziehungen aufmerksam gemacht, welche zwischen Salicylsäure, Oxysalicylsäure und Gallussäure einerseits, und zwischen Phenylsäure, Brenzcatechin und Pyrogallussäure andererseits stattfinden. Diese meine Vermuthung war aus der von Kolbe ausgesprochenen Ansicht über die Zusammensetzungsweise der Oxysäuren gefolgert, welche er zuerst in seiner Abhandlung über die Constitution der Milchsäure [3]) niedergelegt hat. Was damals nur Hypothese von mir war, das hat nachher durch die Arbeit von Lautemann über die Jodsalicylsäuren [4]) experimentelle Bestätigung gefunden. Demselben ist es nämlich gelungen, die Monojodsalicylsäure in Oxysalicylsäure, und die Dijodsalicylsäure in Gallussäure überzuführen.

Bevor die Resultate dieser Arbeit vorlagen, hatte ich vielfache Versuche angestellt, die Gallussäure und die Pyrogallussäure durch directe Reduction in Salicylsäure resp. Phenylsäure überzuführen. So gross auch die Hoffnungen waren, mit denen ich diese Versuche begann, weil ich dasselbe Reagens anwandte, durch welches die Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure gelungen war, nämlich die Jodwasserstoffsäure, so wenig entsprechend waren die Erfolge. Man erhält bei der Einwirkung des genannten Reagens auf die Abkömmlinge der Salicylsäuregruppe vielmehr unerquickliche harzartige Zersetzungsproducte.

1) Habilitationsarbeit, vom Verf. eingesandt.

2) Annalen d. Chemie CXIV. 110.

3) Das. CIX. 257.

4) Das. CXX. 299.

Eine andere von mir begonnene Versuchsreihe, die Ueberführung der Salicylsäure in die Oxysäuren zu ermöglichen, bestand darin, dass ich die Nitrosalicylsäuren erst in Amidosäuren und diese dann in Oxysäuren verwandelte. Diese Versuche habe ich, nachdem die Resultate der Arbeit von Lautemann bereits vorlagen, fortgesetzt, theils weil ich hoffen konnte, auf dem eingeschlagenen Wege Gallussäure rein darzustellen, wie sie Lautemann wegen ihrer leichten Zerlegbarkeit in alkalischer Lösung nicht hatte erhalten können, theils um durch Darstellung und Studium der Amidosalicylsäuren eine fühlbare Lücke in den Abkömmlingen der Salicylsäure auszufüllen. In den folgenden Blättern lege ich die bis jetzt in dieser Richtung gewonnenenen Resultate vor.

**Amidosalicylsäure.**

$$HO \cdot \left( C_{12}\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} O_2 \right) C_2O_2 | O.$$

Die von mir verwendete Nitrosalicylsäure stellte ich aus der Salicylsäure sowohl nach Gerhardt [1]) als nach Werther [2]) dar; ich gebe nach Prüfung beider Methoden der Gerhard'schen den Vorzug. Nach dieser versetzt man die trockne farblose Salicylsäure in einer Schale unter fleissigem Umrühren so lange mit rauchender Salpetersäure, als noch Einwirkung stattfindet, mit der Vorsorge aber, dass bei der sehr heftigen Reaction kein zu starkes Erwärmen eintritt. Zerreibt man die röthlich harzige Masse in einer Reibschale unter Zusatz von Wasser und wascht sie dann auf einem Filter so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt ist, so erhält man als Rückstand die Nitrosalicylsäure in so reinem Zustande, dass Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol überflüssig erscheint. Das längere Auswaschen mit kaltem Wasser ist nöthig, um die Pikrinsäure, die sich als secundäres Product bei der Nitrirung bildet, zu entfernen; hiermit ist immer ein kleiner aber unerheblicher Verlust von Nitrosalicylsäure verbunden, weil die letztere bekanntlich in kaltem Wasser nicht völlig unlöslich ist.

---

1) Annales de Chim. [3] Bd. 7. pag. 225.

2) Joruual für prakt. Chem. LXXVI. 449.

Die Ueberführung der Nitrosalicylsäure in Amidosalicylsäure ist mir niemals durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium gelungen. Dieses Reagens, dessen sich Zinin [1]) bei der Umwandlung der Nitrobenzoesäure in Amidobenzoesäure bediente, liess mich in diesem Falle vollständig im Stich, weil die Amidosalicylsäure in alkalischer Lösung, wie wir sehen werden, sofort weitere Zersetzungen erleidet. Da die Amidirung der Nitrosäure in saurer Lösung vorgenommen werden musste, so wandte ich zuerst Jodwasserstoffsäure an Die Reaction geht aber nicht vor sich, wenn man eine heisse wässrige Lösung von Nitrosalicylsäure mit Jodphosphor behandelt, wie diess Lautemann [2]) bei der Umwandlung der Pikrinsäure in Pikrammoniumjodid gethan hat; ich war daher gezwungen auf die Nitrosäure rauchende Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre bei einer Temperatur von 120—130° C. wirken zu lassen. Der Phosphorzusatz ist geboten, um den Einfluss des bei der Reaction freiwerdenden Jods zu paralysiren. Erhitzt man die Röhre bei der angegebenen Temperatur 3 Stunden lang, so ist alle Nitrosalicylsäure verschwunden und es resultirt eine bernsteingelbe Flüssigkeit, in der etwas amorpher Phosphor suspendirt ist. Beim Eindampfen im Wasserbad erstarrt bei einer gewissen Concentration die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus Jodwasserstoff-Amidosalicylsäure besteht. In manchen Fällen, wenn kein Ueberschuss von Jodwasserstoff angewandt ist, scheidet sich die freie Amidosalicylsäure schon in der Röhre krystallinisch aus.

Da man bei dieser Methode verhältnissmässig kleine Mengen von Amidosäure und noch dazu auf sehr kostspielige Weise erhält, so habe ich mich veranlasst gesehen, von derselben abzugehen und mich des Verfahrens von Roussin [3]) zu bedienen, mittelst dessen er Nitronaphtalin in Naphtylamin überführte [4]). Man

1) Journal für prakt. Chemie. XXXVI. 93.

2) Annal. der Chem. CXXV. 1.

3) Erlenmeyer's Zeitschr. für Chemie 1861. S. 290.

4) Auf diese Methode wurde ich von Dr. Beilstein aufmerksam gemacht, der durch sie die chlorwasserstoffsaure Verbindung der Amidosali-

bringt in einen Kolben 1 Thl. Nitrosalicylsäure und 6 Thle. käufliche Salzsäure und setzt so viel granulirtes Zinn zu, dass dasselbe fast über die Oberfläche der Flüssigkeit herausragt. Erwärmt man darauf den Kolben bis zu dem Punkte, wo die Einwirkung der Salzsäure auf das Zinn beginnt und erhält das Gemisch auf dieser Temperatur, so ist nach einiger Zeit alle Nitrosalicylsäure, die in der Flüssigkeit suspendirt war, verschwunden. Um sicher zu sein, dass alle Nitrosalicylsäure amidirt wird, ist jedoch anzurathen, die Salzsäure auf das Zinn noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde fortwirken zu lassen. Man giesst die heisse Flüssigkeit von dem nicht aufgelösten Zinn ab; sie erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei, der aus schönen perlmutterglänzenden Schüppchen besteht und sich als eine Verbindung von Chlorzinn mit Chlorwasserstoff-Amidosalicylsäure erweiset. Fällt man das Zinn nach Auflösung der krystallinischen Masse in sehr viel Wasser mit Schwefelwasserstoff aus und dampft die vom braunen Schwefelzinn abfiltrirte Lösung bis zu dem Punkte ein, wo auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Krystallhaut erscheint, so erhält man beim Erkalten die chlorwasserstoffsaure Amidosäure in schönen langen Nadeln. Die Zinnverbindung ist zwar im Wasser sehr leicht löslich, man muss aber dennoch die Lösung mit sehr viel Wasser verdünnen, weil sonst die überschüssige Chlorwasserstoffsäure die Fällung des Schwefelzinnes verhindern würde. Beim Eindampfen der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit tritt bald nach dem Verdunsten des Schwefelwasserstoffes eine Bräunung der Flüssigkeit ein, die bei grösserer Concentration zunimmt. Setzt man aber zu der kochenden Lösung tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser oder leitet man einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur beginnenden Krystallisation ein, so erhält man die Chlorwasserstoff-Amidosalicylsäure in schönen, oft zollangen, farblosen, diamantglänzenden Nadeln. Beim Unterlassen dieser Vorsichtsmassregel sind die Krystalle sehr stark schwarzbraun gefärbt. Durch Behandlung mit Thierkohle beim Umkrystallisiren kann man den Farbstoff theil-

cylsäure dargestellt hat, von weiterer Untersuchung jedoch abstand, da die Resultate dieser meiner Arbeit schon grossentheils vorlagen.

weise entfernen, aber nie die Krystalle ganz farblos erhalten, weil die so entfärbte Flüssigkeit schon beim Filtriren wieder Bräunung erfährt.

Sowohl aus der jodwasserstoffsauren als der chlorwasserstoffsauren Verbindung lässt sich die freie Amidosäure sehr leicht auf folgende Weise darstellen. Man löst eine bestimmte Gewichtsmenge der trocknen Salzmasse in kaltem Wasser und neutralisirt die Chlorwasserstoffsäure mit titrirter Natronlauge: sofort nach Zusatz derselben fällt die freie Amidosäure in etwas röthlich braun gefärbten Nadeln aus. Jeder Mehrzusatz von Natronlauge bewirkt nicht nur einen Verlust an Amidosäure, weil die Verbindungen derselben mit Alkalien im Wasser sehr leicht löslich sind, sondern hat die weitere unangenehme Wirkung, dass die Krystalle der freien Säure viel intensiver gefärbt sind. Die ausgeschiedene freie Säure muss möglichst rasch abfiltrirt werden, weil sich nach einiger Zeit braune Flocken in der Flüssigkeit absetzen, die sich schwer wieder entfernen lassen.

Die so dargestellte freie Amidosalicylsäure bildet getrocknet ein Netzwerk von atlasglänzenden Nadeln. Sie enthält kein Krystallwasser, ist in kaltem Wasser wie in Alkohol unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser. Die heisse wässrige Lösung ist an der Luft höchst unbeständig: schon nach kurzer Zeit scheidet sich die braune amorphe Masse ab, der wir so häufig bei den Salicylverbindungen begegnen. Es ist desshalb ein Umkrystallisiren aus Wasser nicht thunlich. Leicht löst sich die Amidosäure, indem sie Verbindungen mit den Alkalien und Säuren eingeht, in Wasser, welches freie Alkalien oder Säuren enthält: aber auch diese Lösungen zersetzen sich nach und nach an der Luft. Die wässrige Lösung der freien Säure sowie deren Verbindung mit andern Säuren wird durch neutrale Eisenchloridlösung intensiv kirschroth gefärbt. Die Färbung ist weniger violett als bei der freien Salicylsäure und schon nach ganz kurzer Zeit setzt sich aus der Flüssigkeit ein tief schwarzbrauner Körper ab. Derselbe bildet sich auch sofort, wenn man die heisse wässrige Lösung sowohl der freien Amidosäure als ihrer Verbindungen mit Chlor- oder Bromwasser versetzt. — Die heisse wässrige Lösung reducirt das Sil-

ber aus seinen Salzlösungen. — Behandelt man die Amidosäure mit starker Salpetersäure, so wird sie vollständig in Pikrinsäure übergeführt.

Die Amidosäure verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen, erst bei 280° C. wird sie zerlegt unter Bildung eines Sublimats und mit Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Die wässrige Lösung sowohl der freien Säure als ihrer chlorwasserstoffsauren Verbindung, wird durch Einleiten von salpetriger Säure vollständig in Diazosalicylsäure umgewandelt.

Die vorgenommenen Analysen der Amidosalicylsäure ergaben folgende Resultate:

I. 0,6025 Grm. bei 110° C. getrocknete Säure wurde mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer und später im Sauerstoffstrom verbrannt [1]), und lieferte 1,211 Grm. Kohlensäure entsprechend 54,77 p. C. Kohlenstoff und 0,2555 Grm. Wasser entsprechend 4,71 p. C. Wasserstoff.

II. 0,869 Grm. gaben nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung 64,7 CC. Stickstoff von 0° und 760mm Druck, welche 0,08116 Grm. wiegen = 9,37 p. C.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel:

$$C_{14}H_7NO_6$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

| | berechnet | | gefunden I. | gefunden II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 84 | 54,90 | 54,77 | — |
| $H_7$ | 7 | 4,57 | 4,71 | — |
| N | 14 | 9,15 | — | 9,37 |
| $O_6$ | 48 | 31,38 | — | — |
| | 153 | 100,00 | | |

Demnach bildet sich die Amidosalicylsäure nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_{10}}_{\text{Nitrosalicylsäure.}} + 6H = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Amidosalicylsäure.}} + 4HO$$

## Verbindungen der Amidosalicylsäure.

Die Amidosalicylsäure schliesst sich hinsichtlich ihrer rationellen Constitution wie auch nach ihrem chemischen Verhalten an

1) Um Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich ein für allemal, dass alle in dieser Arbeit aufgeführten Analysen immer mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupfer und nachher im Sauerstoffstrome stattgefunden haben.

die übrigen Amidosäuren an. Sie besitzt wie diese sowohl saure Eigenschaften als auch basische und vereinigt sich in Folge letzterer mit starken Säuren zu salzartigen Verbindungen, in denen sie als Basis fungirt. Offenbar ist es das im Radical statt eines Aeq. Wasserstoff eingetretene Amid, welches die stark sauren Eigenschaften der Salicylsäure abschwächt und die basischen Eigenschaften der Amidosäure bedingt.

Die Darstellung der eigentlichen Salze der Amidosalicylsäure, in welcher sie die Rolle der Säure spielt, ist mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verbunden, welche hauptsächlich in der leichten Zersetzungsfähigkeit derselben ihren Grund haben. Im trockenen Zustande sind sie von grösster Beständigkeit, ihre Lösungen aber erleiden sofort eine Zersetzung, welche sich durch Abscheidung von braunen, harzartigen Flocken bemerklich macht. Ich habe Abstand genommen, die einzelnen Salze in dem zur Analyse tauglichen Zustand darzustellen und mich begnügt, sie im Allgemeinen zu charakterisiren.

Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und man erhält sie ziemlich rein, wenn man eine alkoholische Lösung des Oxydhydrats zur Neutralisirung der festen Säure benutzt. Dieselbe löst sich leicht darin auf, sofort färbt sich aber die Flüssigkeit intensiv braun und beim langsamen Verdunsten im Vacuum erhält man sowohl das Kali- als Natronsalz in schönen langen Nadeln, die aber immer intensiv schwarzbraun gefärbt und mit der leidigen braunen Substanz mehr oder weniger verunreinigt sind. Am besten gelingt die Reindarstellung des Ammoniaksalzes dadurch, dass man eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung mit überschüssiger Amidosäure zusammenbringt. Beim Abfiltriren von der ungelösten freien Säure krystallisirt dasselbe nach einiger Zeit in langen, spiessigen Nadeln aus, zwar mehr oder weniger braun gefärbt, aber ziemlich frei von dem Zersetzungsproduct.

Die Salze der alkalischen Erden sind ebenfalls in Wasser leicht löslich, man erhält sie (freilich auch nur in unreinem Zustande) durch Kochen der in Wasser suspendirten freien Amidosäure mit den kohlensauren Salzen. Sie krystallisiren in Nadeln, die aber auch immer tief schwarzbraun gefärbt sind, im trocknen

Zustande verlieren sie ihren ursprünglichen Glanz und werden matt, was wahrscheinlich von einem Verluste an Krystallwasser herrührt.

Mit den schweren Metalloxyden bildet die Amidosalicylsäure in Wasser schwer lösliche Salze, man erhält sie als Niederschläge, wenn man die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen versetzt. Am unbeständigsten von diesen ist das Silbersalz; die weisslich gelatinöse Masse färbt sich sehr bald unter Ausscheidung von metallischem Silber schwarz. Diese Reduction tritt augenblicklich ein, wenn eine heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber versetzt wird. — Das Bleisalz erhält man ebensowohl als weissen Niederschlag bei Zusatz von Bleilösung zu dem Ammoniaksalz; dasselbe löst sich in viel kochendem Wasser auf und scheidet sich in gelblich schillernden Blättchen ab. Jedoch ist die Ausbeute an diesen Krystallen eine sehr geringe, da ein grosser Theil der Säure zersetzt wird und als unauflösliche schwarze Masse zurückbleibt. — Amidosalicylsaures Kupferoxyd, wie das Bleisalz erhalten, ist ein käsiger malachitgrüner Niederschlag.

Viel beständiger als die Verbindungen mit Metalloxyden sind die, welche die Amidosalicylsäure mit Säuren eingeht.

*Chlorwasserstoff-Amidosalicylsäure.*

$HO . (C_{14}H_{1}, H_2N,)O_2, O_3, HCl.$

Die Darstellung derselben ist schon S. 324 beschrieben. Sie krystallisirt in schönen, langen Nadeln, die aber nur bei Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmassregeln farblos erhalten werden können. Sie ist in kaltem Wasser löslich, sehr leicht in heissem Wasser und kochendem Alkohol; die Löslichkeit wird bedeutend erhöht, wenn man salzsäurehaltiges Wasser anwendet. Ihre Lösungen sind höchst unbeständig; sie bräunen sich schon nach kurzer Zeit an der Luft. In trocknem Zustand erträgt sie die Temperatur des Wasserbades ohne zersetzt zu werden, erst bei höherer Temperatur verkohlt sie unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen. Verbindungen derselben, wie sie die chlorwasserstoffsaure Amidobenzoësäure mit Platinchlorid und Goldchlorid eingeht, existiren nicht, da ihre Lösung bei Zusatz dieser Chloride unter

Abscheidung von braunen Flocken zersetzt wird. Mit Chlorzinn verbindet sie sich zu dem schon oben bei ihrer Darstellung erwähnten, in schönen atlasglänzenden Blättchen krystallisirten Körper, dessen Zusammensetzung ich übrigens nicht weiter festgestellt habe.

I. 0,638 Grm. lieferten 1,037 Kohlensäure und 0,25 Wasser entsprechend 44,3 p. C. Kohlenstoff und 4,3 p. C. Wasserstoff

II. 0,848 Grm. mit Kalk geglüht und in chemisch reiner Salpetersäure gelöst lieferten nach Fällen mit salpetersaurem Silber 0,1584 Chlorsilber entsprechend 18,7. p.C. Chlor.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der oben angegebenen Formel, wie folgende Zusammenstellung ergiebt.

| | bereechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{14}$ | 84 | 44,3 | 44,32 | — |
| H | 8 | 4,2 | 4,35 | — |
| N | 14 | 7,4 | — | — |
| Cl | 35,5 | 18,7 | — | 18,78 |
| $O_6$ | 48 | 25,4 | — | — |
| | 189,5 | 100,0 | | |

*Jodwasserstoff-Amidosalicylsäure.*

$HO . (C_{14}H_4 H_2N, O_2)O_3, HJ.$

Die Darstellung dieser Verbindung ist schon S. 323 beschrieben; sie resultirt direct, wenn man die Nitrosalicylsäure durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in Amidosalicylsäure überführt oder durch Auflösen der freien Amidosalicylsäure in farblos starker Jodwasserstoffsäure. Aus concentrirter Lösung scheidet sie sich in schönen, gelblich gefärbten Blättchen ab, aus verdünnter Lösung erhält man sie bei langsamem Erkalten in langen Nadeln, die ganz der chlorwasserstoffsauren Amidosalicylsäure gleichen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei dieser, nur mit dem Unterschied, dass die Lösungen sich nicht an der Luft zersetzen, besonders wenn sie etwas freie Jodwasserstoffsäure enthalten. Verdünnt man die wässrige Lösung mit sehr viel Wasser, so wird die Verwandtschaft der Jodwasserstoffsäure zur Amidosalicylsäure aufgehoben und es krystallisirt freie Amidosäure aus.

0,4621 Grm. lieferten 0,5064 Kohlensäure und 0,11925 Wasser entsprechend 29,8 p.C. Kohlenstoff und 2,9 p.C. Wasserstoff. Nach der oben an-

gegebenen Formel berechnen sich 29,9 p.C. Kohlenstoff und 2,8 p.C. Wasserstoff.

*Schwefelsäure-Amidosalicylsäure.*

$$2[HO \cdot (C_{14}H_{4},H_2N,O_2)O_3],2HO \cdot S_2O_6 + 2aq.$$

Setzt man zu einer concentrirten heissen Lösung von Chlorwasserstoff-Amidosäure mässig verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit die schwefelsaure Verbindung in schönen farblosen Säulen aus. Dieselbe ist, wie schon die Darstellung zeigt, schwerer löslich in Wasser als die Chlorwasserstoff-Amidosalicylsäure; sie löst sich ausserdem, wenn auch schwer, in Alkohol. Man kann sie leichter als die vorigen Verbindungen aus Wasser umkrystallisiren, weil sie sich aus der heissen Lösung sofort, noch bevor die Bräunung der Flüssigkeit beginnt, ausscheidet. Sie enthält 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie aber schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweisse verliert, in Folge dessen nehmen die schönen diamantglänzenden Säulen ein porzellanartiges Aussehen an.

1,6055 Grm. verlieren bei 110° C. 0,0655 Grm. Wasser, was 4,0 p.C. entspricht. Die Theorie verlangt 4,4 p.C.

0,7787 Grm. in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöste Substanz, die vorher bei 110° C. getrocknet war, lieferten beim Fällen mit Chlorbaryum 0,4638 schwefelsauren Baryt = 7,9 p.C. Schwefel. Nach obiger Formel berechnen sich 7,8 p.C.

**Diazosalicylsäure.**

$$HO \cdot \left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\N_2\end{Bmatrix}O_2\right)[C_2O_2]O.$$

Es ist bereits S. 326 erwähnt, dass die salpetrige Säure sowohl die freie Amidosäure als deren Verbindungen mit Säuren vollständig in Diazosäure umwandelt. Diese Reaction, welche bei den Amidosäuren aus der Reihe der aromatischen Säuren in der Weise vor sich geht, dass 1 Atom salpetrige Säure mit 1 Atom Amidosäure in Wechselwirkung tritt [1]), verläuft hier ganz in derselben Weise, welche der Entdecker dieser Reaction Griess bei den Amidosäuren aus der Phenylgruppe [2]) beobachtet hat: es wirken

---

1) Annal. d. Chem. CXVII. 1.

2) Das. CXIII. 201.

hier gleiche Atome salpetrige Säure und Amidosäure aufeinander. Diese Entstehung der Diazosalicylsäure scheint mir ein doppeltes Interesse zu haben, denn einmal liefert sie noch einen weitern Beleg dafür, dass sie wirklich in die Klasse der Amidosäuren gehört, da nach der Griess'schen Beobachtung die salpetrige Säure nur dann stickstoffhaltige Körper erzeugt, wenn sie auf Verbindungen einwirkt, in denen Amid als Wasserstoff vertretend anzunehmen ist [1]). Fürs andere aber, glaube ich, liegt in dem Auftreten der freien Diazosäure der Beweis, dass in der Amidosalicylsäure das wirkliche Phenylradical noch existirt, denn bis jetzt ist dieser Körper nur unter den Abkömmlingen aus der Phenylgruppe beobachtet, während, wie oben bemerkt, die Amidosäuren aus der Reihe der aromatischen Säuren, in denen das Benzylradical oder Homologe davon existiren, bei der Einwirkung der salpetrigen Säure nach der Griess'schen Beobachtung nur in Diazo-Amidosäuren übergeführt werden konnten [2]).

Die Darstellung der Diazosäure ist ganz analog der des Diazonitrophenols. Man leitet einen Strom salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff-Amidosalicylsäure; nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines schwach röthlich gefärbten Körpers in schönen Nadeln, dessen Menge rasch zunimmt, so dass bei einiger Concentration der Flüssigkeit die ganze Lösung erstarrt. Für eine Abkühlung braucht man nicht zu sorgen, da die Diazosalicylsäure ein ziemlich beständiger Körper ist. Den Punkt, wo alle Amidosäure in Diazosäure umgewandelt ist, erkennt man leicht daran, dass die Ausscheidung der Krystalle nicht mehr zunimmt. Man unterbricht dann das Einleiten, filtrirt ab, um die Mutterlauge zu entfernen, und wäscht die voluminöse Masse auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser aus, bis die durch-

---

1) Das. CXXI. 257.

2) Griess hat zwar beobachtet, dass in salpetersaurer Lösung die Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure nicht in Diazoamidobenzoësäure übergeführt wird, sondern in freie Diazosäure, die aber im Entstehungsmomente sich sofort mit Salpetersäure verbindet, so dass auf directem Wege niemals die freie Diazosäure entsteht. Annal. d. Chem. CXX. 126.

laufende Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt. Die Verbindung der Amidosalicylsäure mit Chlorwasserstoffsäure empfiehlt sich besonders deshalb zur Darstellung, weil sie sich am leichtesten in Alkohol löst, jedoch kann man ebensowohl die schwefelsaure Verbindung oder auch die im Alkohol suspendirte Amidosalicylsäure nehmen. Bei Anwendung von alkoholischen Lösungen erhält man die Diazoverbindung am wenigsten gefärbt; übrigens bildet sie sich ebenso leicht bei Anwendung von wässrigen Lösungen; meistentheils benutzte ich eine kalte wässrige Lösung der Chlorwasserstoff-Amidosäure zur Darstellung.

Die trockne Diazosalicylsäure bildet einen aus feinen Nadeln bestehenden atlasglänzenden Filz, der je nach der Concentration der angewandten Flüssigkeiten verschieden gefärbt ist, vom reinen Orangegelb bis ins Silbergraue. Diese Schattirungen in der Färbung schliessen aber den geringsten Unterschied in der Zusammensetzung völlig aus, wie sich diess aus den Analysen der bei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Producte ergab.

Die Diazosalicylsäure verträgt die Temperatur des Wasserbades, bei etwas höherer Temperatur verpufft sie mit Hinterlassung eines eigenthümlichen ockerfarbigen Körpers. Die Zerlegung geschieht unter Ausgabe von allem Stickstoff. Sie ist geruch- und geschmacklos und löst sich ohne Zerlegung weder in Wasser noch in Aether. Beim längeren Kochen mit heissem Wasser geht unter Stickstoffentwicklung eine Zersetzung vor sich, alle Diazosäure verschwindet und beim Erkalten scheidet sich ein harzig brauner Körper aus, der geringe Mengen einer krystallinischen Säure enthält, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Die Diazosalicylsäure löst sich in 90procentigem heissen Alkohol auf und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus. Kocht man längere Zeit die alkoholische Flüssigkeit, so fängt Stickstoffentwicklung an unter Bräunung der Flüssigkeit, dampft man nachher den Alkohol ab, so erstarrt der Rückstand zu einer aus braunen Nadeln bestehenden Masse, die nach dem Umkrystallisiren und nach Entfärbung durch Thierkohle sich als reine Salicylsäure eweiset.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Diazosäure gegen die starken Mineralsäuren. Chlor- und Bromwasserstoffsäure sowie Salpetersäure von mässiger Concentration lösen sie bei vorsichtigem Erhitzen auf, beim Erkalten krystallisiren Verbindungen der Diazosäure mit den betreffenden Säuren aus, die ich noch weiter beschreiben werde. Kocht man aber diese Lösungen längere Zeit, so geht Stickstoffentwicklung vor sich und beim Erkalten scheidet sich eine braune, harzartige Masse aus.

Anders verhält sich die Diazosalicylsäure gegen Jodwasserstoffsäure. Macht man auf die freie Diazosäure einen Aufguss von concentrirter Jodwasserstoffsäure und erwärmt vorsichtig, so entwickelt sich Stickstoff so stürmisch, dass die Reaction in einem grossen Gefäss vorgenommen werden muss, weil sonst leicht ein Ueberschäumen der Masse stattfindet, und es bildet sich sofort ein krystallinisch-gelb gefärbter Niederschlag von Jodsalicylsäure.

I. 0,4195 Grm. Diazosalicylsäure, wie sie aus der wässrigen Lösung der Chlorwasserstoff-Amidosalicylsäure beim Behandeln mit salpetriger Säure erhalten wird, wurden im Vacuum getrocknet verbrannt und lieferten 0,7855 Kohlensäure und 0,0965 Wasser, entsprechend 51,06 p.C. Kohlenstoff und 2,55 p C. Wasserstoff.

II. 0,363 Grm. Diazosäure, welche aus 90procent. Alkohol umkrystallisirt war, lieferten 0,673 Grm. Kohlensäure = 51,09 p.C Kohlenstoff und 0,086 Wasser = 2,633 p C. Wasserstoff.

III. 0,529 Grm. Diazosalicylsäure, welche durch Behandeln von fester Amidosalicylsäure, die in Alkohol suspendirt war, mit salpetriger Säure dargestellt wurde, lieferten als Resultat der Analyse 0,9895 Grm. Kohlensäure entsprechend 51,01 p.C. Kohlenstoff, und 0,122 Wasser entsprechend 2,56 p.C. Wasserstoff.

IV. 0,4935 Grm. Diazosäure lieferten 68,85 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760mm Druck = 0,085717 Grm. Stickstoff = 17,36 p.C.

Die gefundenen Zahlen von allen Analysen, die mit der Diazosäure ausgeführt wurden, welche durch verschiedenste Darstellung erhalten war, stimmen mit der oben aufgestellten Formel: $C_{14}H_4N_2O_6$, wie folgende Tabelle zeigt:

| | berechnet | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV |
| $C_{14}$ | 84 | 51,21 | 51,06 | 51,09 | 51,01 | — |
| $H_4$ | 4 | 2,44 | 2,55 | 2,63 | 2,56 | — |
| $N_2$ | 28 | 17,07 | — | — | — | 17,36 |
| $O_6$ | 48 | 29,28 | — | — | — | — |
| | 164 | 100,00 | | | | |

Die Bildung der Diazosalicylsäure aus der Amidosalicylsäure lässt sich demnach durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_{14}H_7NO_6 + NO_3 = C_{14}H_4N_2O_6 + 3HO.$$

Die aus der Diazosäure durch längeres Kochen mit Alkohol regenerirte Salicylsäure wurde analysirt, ich unterlasse aber den Beleg hinzuzufügen. Ebenso wurde die aus der Diazosäure durch Jodwasserstoffsäure gewonnene Jodsalicylsäure der Analyse unterworfen. Ich halte auch hier die Mittheilung der analytischen Belege für überflüssig, da alle Reactionen und Eigenschaften derselben genau mit der von Lautemann entdeckten Jodsalicylsäure [1] übereinstimmen. Bemerkt sei übrigens noch, dass die oben S. 332 näher beschriebene Bildung der Jodsalicylsäure aus der Diazosalicylsäure eine so glatte und einfache Reaction ist, dass diese Darstellungsmethode sich bei weitem mehr als die von Lautemann empfielt.

Ich möchte hier parenthetisch die Beschreibung des Monojodsalicylsäureäthers beifügen, welchen ich mir zu andern übrigens erfolglos gebliebenen Versuchen aus der in obiger Art gewonnenen Jodsalicylsäure darstellte.

*Monojodsalicylsaures Aethyloxyd.*

$$C_4H_5O \,.\, C_{14}(H_4JO_2)O_3.$$

Die Aetherificirung der Monojodsalicylsäure gelingt nicht, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffsäure sättigt. Behandelt man aber das jodsalicylsaure Silberoxyd mit Jodäthyl, welches man mit Alkohol verdünnt, und zwar so, dass die Mischung in einem Kolben, der mit aufwärtsstehendem Liebig'schen Kühler verbunden ist, längere Zeit kocht, so scheidet sich Jodsilber aus. Filtrirt man dasselbe ab, so gewinnt man den Aether nebst etwas freiem Jodäthyl in Alkohol gelöst. Nach dem Abdestilliren des Jodäthyls erstarrt der Rückstand zu einer aus langen Nadeln bestehenden Masse, die aber immer etwas braun gefärbt ist. Am besten reinigt man den Aether und erhält ihn farblos, wenn man ihn in Alkohol löst und durch Wasser fällt: er

1) Lautemann, Beitrag zur Kenntniss der Salicylsäuren. Inauguraldissertation. Marb. 1861. S. 6.

schlägt sich dann als eine farblose käsige Masse nieder. Löst man ihn nach dem Abfiltriren wieder in Alkohol, so bekommt man ihn beim Verdunsten in schönen, langen, farblosen Nadeln. Derselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kochendem Wasser schmilzt er und verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen. Der Schmelzpunkt des Jodsalicylsäureäthers liegt zwisben 70° und 71° C., er lässt sich nicht unverändert destilliren, sondern erfährt dabei eine partielle Zersetzung unter Bräunung, wie man schon aus dem Geruche nach Jodphenyl schliessen kann. Mit Kalilauge gekocht wird er zerlegt. Meine Versuche, durch Erhitzen mit concentrirtem wässrigem Ammoniak aus dem Aether die Amidosalicylsäure zu regeneriren, sowie durch Behandeln mit Aethylamin die Aethylamidosalicylsäure darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Es erfolgte immer eine Spaltung der Salicylsäure in Kohlensäure und eine Phenylverbindung.

0,4952 Grm. des Aethers lieferten verbrannt 0,6738 Kohlensäure = 37,1 p.C. Kohlenstoff, und 0,1465 Wasser = 3,2 p.C. Wasserstoff. Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der aufgestellten Formel: $C_{14}H_9JO_6$, diese verlangt 36,9 p.C. Kohlenstoff und 3,0 p.C. Wasserstoff.

### Verbindungen der Diazosalicylsäure.

*Chlorwasserstoff-Diazosalicylsäure.*

$$HO . C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\N_2\end{matrix}\right\}O_3,HCl + 2aq.$$

Die Darstellung dieser Verbindung ergiebt sich aus dem S. 332 Mitgetheilten, man erhält sie aus der concentrirten salzsauren Lösung in schönen, langen Prismen. Da sie Behandeln mit Wasser nicht verträgt, so muss man die Krystalle durch Auspressen von der Mutterlauge befreien und erhält sie dann farblos und diamantglänzend. Beim Uebergiessen mit Wasser verlieren sie sofort den Glanz und die langen Prismen zerfallen in kleine nadelförmige Krystalle, das Wasser spaltet nämlich den Körper gerade auf in seine Bestandtheile, Chlorwasserstoffsäure geht in Lösung mit Hinterlassung der freien Diazosäure. Die auf solche Art erhaltene Diazosäure ist vollkommen farblos. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so fällt bei einigermassen concentrirter Flüssigkeit die Platinverbindung als gelber krystallinischer Nieder-

schlag zu Boden, aus verdünnteren Lösungen scheidet sich Chlorwasserstoff-Diazosalicylsäure-Platinchlorid in schönen goldgelben Nadeln aus. Ebenso existirt eine Verbindung mit Goldchlorid, welche auf dieselbe Weise wie die Platinverbindung sich bildet. Die Chlorwasserstoff-Diazosalicylsäure krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche aber nicht, ohne die Verbindung zu zerstören, entfernt werden können, bei 100° C. geht nämlich nicht allein das Wasser, sondern auch die Chlorwasserstoffsäure fort und es bleibt die freie Diazosäure zurück.

Das Resultat der mit der Chlorwasserstoff-Diazosäure vorgenommenen Analysen ist folgendes:

0,7990 Grm. bei 100° C. (Diese Temperatur muss sehr genau eingehalten werden, weil schon bei 110° C. eine vollständige Zersetzung unter Verpuffung stattfindet) verlieren 0,2015 Grm. = 25,2 p.C. Wasser + Chlorwasserstoffsäure, die Theorie verlangt 24,9 p.C.

I. 0,6702 Grm. lufttrockne Chlorwasserstoff-Diazosäure lieferten 0,9555 Kohlensäure = 38,8 p.C. Kohlenstoff, und 0,2085 Wasser = 3,4 p.C. Wasserstoff.

II. Dieselbe Substanz lieferte unter Zusatz von Salpetersäure mit Wasser gekocht und durch salpetersaures Silber gefällt bei Anwendung von 0,6375 Grm. 0,4163 AgCl = 16,1 p.C. Chlor.

III. 0,7807 Grm. lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung behandelt 81,5 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760mm 0,10224 Grm. = 13,0 p.C.

Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der oben aufgestellten Formel: $C_{14}H_7N_2ClO_6$.

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_{14}$ | 84 | 38,4 | 38,8 | — | — |
| $H_7$ | 7 | 3,2 | 3,4 | — | — |
| $N_2$ | 28 | 12,9 | — | — | 13,0 |
| Cl | 35,5 | 16,2 | — | 16,1 | — |
| $O_6$ | 64 | 29,3 | — | — | — |
| | 218,5 | 100,0 | | | |

*Salzsäure-Diazosalicylsäure-Platinchlorid.*

$C_{14}H_4N_2O_6,HCl,PtCl_2$.

Wie oben angegeben, erhält man diese Doppelverbindung in schönen langen gelben Prismen, wenn man die heisse salzsaure Lösung der Diazosalicylsäure, welche nicht concentrirt sein darf,

mit Platinchlorid versetzt und langsam verdunsten lässt. Durch Hinzutritt des Platinchlorids erlangt die salzsaure Diazosalicylsäure eine viel grössere Beständigkeit, sie verträgt, ohne sich zu verändern, die Temperatur des Wasserbades. Erst in höherer Temperatur tritt eine Zerlegung ein, die nicht ohne Interesse ist. Es sublimirt nämlich Monochlorsalicylsäure in reicher Menge und als Rückstand bleibt metallisches Platin mit etwas Kohle. Wasser wirkt auf die Platinverbindung zerlegend ein, entzieht derselben das Platinchlorid nebst der Chlorwasserstoffsäure und die freie Diazosäure bleibt ungelöst zurück.

I. 0,743 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,6005 Kohlensäure = 22,0 p.C. Kohlenstoff und 0,129 Wasser = 1,9 p.C. Wasserstoff.

II. 0,609 Grm. lieferten in einem Porzellantiegel heftig geglüht unter Zusatz von etwas Salpetersäure 0,1605 metallisches Platin als Rückstand = 26,3 p.C. Diese Zahlen stimmen mit obiger Formel ziemlich genau.

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{14}$ | 84 | 22,7 | 22,0 | — |
| $H_5$ | 5 | 1,3 | 1,9 | — |
| $N_2$ | 28 | 7,6 | — | — |
| $Cl_3$ | 106,5 | 28,8 | — | — |
| Pt | 98,7 | 26,7 | — | 26,3 |
| $O_6$ | 48 | 12,9 | — | — |
| | 370,2 | 100,0 | | |

Die Verbindungen der Diazosäure mit Bromwasserstoffsäure, welche man auf dieselbe Art wie die chlorwasserstoffsaure Verbindung in schönen Prismen erhält, sowie die Diazosalicylsäure-Salpetersäure, die man ebenfalls schön krystallisirt erhalten kann, habe ich noch nicht weiter untersucht. Jedenfalls sind diese Verbindungen ganz analog denjenigen der Diazobenzoësäure, deren P. Griess in einer vorläufigen Notiz [1]) erwähnt. Da derselbe noch keine weiteren Mittheilungen darüber gemacht hat, so möchte ich meinem Freunde nicht vorgreifen, von dem hoffentlich bald detailirte Mittheilung über die in der vorläufigen Notiz behandelten Körper und deren Constitution zu erwarten ist.

1) Annal. d. Chem. CXX. 2.

### *Monochlorsalicylsäure.*

$HO . C_{14}(H_3,HO_2,Cl)O_3$.

Meine Versuche, die Diazosalicylsäure durch Einwirkung von kochenden Haloïdwasserstoffsäuren in die betreffenden Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäuren überzuführen, sind mir nur für die Jodsalicylsäure gelungen vgl. S. 333. Kocht man die Salzsäure-Diazosalicylsäure längere Zeit mit überschüssiger Salzsäure, so findet eine Umsetzung statt, aller Sticktoff entweicht und beim Erkalten scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit jener öfter erwähnte unerquickliche harzartige Körper ab. Ebenso verhält sich die Bromwasserstoffverbindung beim Kochen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Die Monochlorsalicylsäure ist bis jetzt nicht rein dargestellt, denn Cahours [1]) hat bei Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure und salicylsaures Kali ein Gemenge von Mono- und Dichlorsalicylsäure erhalten, die schwer von einander zu trennen sind. Man erhält sie aber sehr leicht rein, wenn die Platinverbindung der Salzsäure-Diazosäure in einer Retorte im Oelbade bis auf 200° C. erhitzt wird. Sie setzt sich im Halse als schöne lange Nadeln ab, die ganz der sublimirten Benzoësäure gleichen. Die Monochlorsalicylsäure ist in kaltem Wasser schwer, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, sie krystallisirt aus diesen Lösungen in schönen, langen, farblosen Nadeln, die der Salicylsäure einigermassen ähnlich sind. Sie schmilzt und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Salze, welche sie mit den Alkalien bildet, sind im Wasser löslich; die monochlorsalicylsauren Salze der schweren Metalloxyde sind darin unlöslich; man gewinnt sie als Niederschläge, wenn man ein Metallsalz in wässriger Lösung mit monochlorsalicylsaurem Ammoniak versetzt.

I. 0,2395 Grm. Chlorsalicylsäure lieferten 0,428 Grm. Kohlensäure = 48,7 p.C. C. und 0,0685 Grm. Wasser = 3,1 p.C. H.

II. 0,3285 mit Kalk geglüht und die salpetersaure Lösung der geglühten Masse durch salpetersaures Silber gefällt lieferten 0,278 Chlorsilber = 20,9 p.C.

Hieraus berechnet sich die Formel der Chlorsalicylsäure $C_{14}H_5ClO_6$.

---

1) Annal. d. Chem LII. 340.

| | berechnet | | gefunden I. | gefunden II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 84 | 48,7 | 48,7 | — |
| $H_5$ | 5 | 2,9 | 3,1 | — |
| Cl | 35,5 | 20,6 | — | 20,9 |
| $O_6$ | 48 | 27,8 | — | — |
| | 172,5 | 100,0 | | |

Der Bildungsprozess der Chlorsalicylsäure aus der Salzsäure-Diazosalicylsäure-Platinchloridverbindung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen, wenn man den Rückstand als reines metallisches Platin annimmt:

$$C_{14}H_4N_2O_6,HCl + PtCl_2 = C_{14}H_5ClO_6 + Pt + 2Cl.$$

---

Meine Versuche, die Dioxysalicylsäure aus der Amidosalicylsäure darzustellen, sind noch nicht abgeschlossen, ich theile vorläufig die bis jetzt gemachten Beobachtungen mit.

Leitet man in die kochende Lösung der Amidosalicylsäure einen langsamen Strom von salpetriger Säure, so resultirt nach Aufhören der Stickstoffentwicklung eine tiefbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten ein brauner harzartiger Körper in grosser Menge abscheidet. Filtrirt man denselben ab und dampft das Filtrat im Wasserbad ein, so erhält man durch die Einwirkung der Salpetersäure nur Pikrinsäure. Nimmt man statt der freien Amidosäure die chlorwasserstoffsaure Verbindung, so bekommt man Chlorpikrinsäure. Ich durfte demnach auf die Weise, wie Gerland die Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure gewonnen hat [1]), hier nicht verfahren, sondern es war geboten die Diazosäure erst aus der Amiodosäure frei darzustellen und diese dann durch Kochen mit Wasser in die Oxydsäure überzuführen. Wie schon oben angeführt, liefert auch diese Methode nur unerquickliche braune Zersetzungsproducte der Amidosäure. Setzt man zu der kochenden Flüssigkeit, sobald die Krystalle der Diazosäure verschwunden sind, Zinnchlorür-Lösung, so scheiden sich beim Verdampfen verhältniss-

1) Annal. d. Chem. LXXXXI. 198.

mässig wenig braune Flocken aus der Flüssigkeit ab. Fällt man nach dem Erkalten, ohne das Ausgeschiedene abzufiltriren, das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, so setzen sich beim Verdampfen im Wasserbad kleine Krystallnädelchen ab. Ob dieses die wirkliche Oxysäure ist, kann ich, da mir noch keine hinreichende Menge zur Analyse vorlag, jetzt noch nicht entscheiden. Die für die Lautemann'sche Oxysalicylsäure so charakteristischen Reactionen [1]) mit Eisenchlorid und essigsaurem Blei habe ich bei der von mir dargestellten Substanz nicht beobachtet.

---

## *C. Schorlemmer.* Ueber die Einwirkung des Chlors auf Methyl.

Compt. rend. LVIII. 703.

Wenn man ein Gemisch von gleichen Volumen Chlor und durch Electrolyse von essigsaurem Kali erhaltenes Methyl bei einer Temperatur von 5 Graden in den Schatten stellt, so entsteht eine Reaction, bei welcher sich ölige Tropfen bilden, die in grosser Menge bei 15° flüchtig sind. Absorbirt man die Salzsäure durch schwache Natronlösung und entfernt die Dämpfe in den Reactionsgefässen durch eine warme Kochsalzlösung, so erhält man in einer mit Kältemischung umgebenen Röhre eine Flüssigkeit, aus welcher man durch gut geleitete Destillation ein Product abscheiden kann, das zwischen 11° und 12° siedet und durch seine physikalischen Eigenschaften sowohl als durch seine Zusammensetzung und Dampfdichte als Aethylchlorür charakterisirt ist.

Bei Destillation des Rückstands von der Fractionirung steigt der Siedpunkt rasch auf 60° und fast die ganze Masse geht zwischen dieser Temperatur und 70° über. Das rectificirte zwischen 62° und 65° siedende Product hat die Zusammensetzung des Monochloräthylchlorürs.

---

1) Lautemann, Inauguraldissertation. S. 17.

8 Liter Methyl liefern nur 8 grm der gemischten Chlorüre d. i. $^1/_3$ von der theoretischen Menge.

Die Resultate dieser Arbeit beweisen, dass das erste Glied der Alkoholradicale in derselben Weise durch Chlor verändert wird, wie nach meinen frühern Versuchen dessen Homologes das Aethylamyl, welches Heptylchlorür liefert und das Amyl, das Décatylchlorür bildet. Da kein Grund vorhanden ist anzunehmen, dass die Glieder zwischen $C_2H_6$ und $C_7H_{16}$, $C_{10}H_{22}$ nicht dieselbe Rolle spielen wie diese, so sieht man, dass wir, ausgehend von dem Sumpfgas dem ersten Glied der Reihe $C_nH_{2n} + 2$ und dem einfachsten aller Kohlenwasserstoffe, der leicht aus seinen Elementen erzeugt werden kann, nicht allein die Glieder dieser Reihe zu bilden vermögen, sondern auch einatomige, zwei und mehratomige Verbindungen synthetisch darzustellen im Stande sind, für welche die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe den Ausgangspunkt bilden.

Diese Arbeit habe ich im Laboratorium des Prof. Roscoe in Manchester ausgeführt.

---

## Ueber die chemischen und optischen Eigenschaften des Blutfarbstoffs.

Von Prof. *Felix Hoppe-Seyler* in Tübingen.

Die Blutkrystalle des Hundes sind einer sorgfältigen Untersuchung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bis jetzt allein von C. Schmidt unterworfen [2]), nur sind die von ihm untersuchten Krystalle nicht völlig rein gewesen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren, nämlich Auflösen derselben in 25° bis 35° warmem Wasser bei Vermeidung jedes Ueberschusses vom Lösungsmittel, Abkühlen auf 0°, Zusatz von $^1/_4$ Vol. Alkohol und Stehenlassen bei 0° oder besser — 10° bis 20° erstarrt die ganze Flüssigkeit bald wieder zur Krystallmasse, ohne dass die Flüssigkeit gefriert, und diese

1) Als Separatabdruck aus Virchow's Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Bd. XIX. vom Verf. eingesandt.

2) A. Böttcher, Ueber Blutkrystalle. Dorpat, 1862. S. 33.

Procedur lässt sich nach Abfiltriren und Auspressen der Krystalle beliebig oft wiederholen. Die unzersetzten Krystalle zeigen dann stets noch die hellrothe Färbung des arteriellen Blutes. Durch Auspressen möglichst von Mutterlauge befreit enthalten die Krystalle ungefähr gleich viel Wasser und feste Stoffe bei 100° trocken. Unter 0° kann man sie mit der Luftpumpe über Schwefelsäure soweit trocknen, dass sie nur noch 3 bis 4 Proc. Wasser bei 110° bis 120° abgeben. Sie stellen dann ein hellziegelrothes Pulver dar, welches jetzt beim Erhitzen bis 100° und Erhalten bei dieser Temperatur für mehrere Stunden nur wenig seine Färbung ändert und dann wieder in Wasser gelöst in der Lösung das unveränderte optische Verhalten des Hämoglobins zeigt, auch mit Sauerstoff geschüttelt hellrothe Flüssigkeit giebt, die beiden Absorptionsstreifen im Spectrum auf das Schönste zeigt und durch Zusatz von Alkohol und Abkühlen wieder in Krystallen erhalten wird. Das wasserfreie Hämoglobin kann also unzersetzt eine Temperatur lange Zeit ertragen, bei welcher das in Wasser gelöste Hämoglobin binnen wenigen Minuten ja Secunden zersetzt wird. Es deutet diess wohl darauf hin, dass bei der Spaltung des Hämoglobins Wasser aufgenommen werden muss. Allerdings tritt die Veränderung des in Wasser gelösten Hämoglobins durch Erhitzen nicht so schnell ein, als die der Eiweissstoffe, und man kann sich eine von Eiweissstoffen fast völlig freie Lösung verschaffen, indem man Blut mit dem halben Volum Wasser verdünnt in einem grossen mit Wasser von 80° gefüllten Gefässe im Kolben umschwenkt, bis die Temperatur der Blutlösung auf 73° bis 74° gestiegen ist, dann schnell auf zerstossenes Eis ausschüttet und filtrirt; das Eiweiss ist dabei völlig coagulirt, und die Flüssigkeit filtrirt schnell und völlig klar, aber eine solche ziemlich reine Lösung von Hämoglobin von Menschen- oder Rindsblut krystallisirt nicht.

Die hellrothe Färbung der Blutkrystalle des Hunde- oder Gänseblutes rührt von ihrem Gehalte an lose gebundenem Sauerstoff her. Allerdings ist der Sauerstoffgehalt der Krystalle, der sich durch Erwärmen im Vacuum entfernen lässt, gering und zwar um so geringer, je trockner die Krystalle sind, aber sie ent-

halten lose gebundenen Sauerstoff, so lange sie unzersetzt sind. Aus der dünnbreiigen Krystallmasse wurden auf 100 Grm. trocknes Hämoglobin, berechnet 63,6 Ccm., aus den mit Papier gut ausgepressten Krystallen 58,4 Ccm., aus den unter 0° getrockneten und pulverisirten Krystallen 41,1 Ccm. Sauerstoff von 0° und 76 Cm. Druck ausgepumpt. Es ist diese Quantität Sauerstoff nicht ausreichend, die in den Blutkörperchen des circulirenden Blutes absorbirte Sauerstoffmenge zu erklären, aber die obigen Daten zeigen auch, dass so wie L. Meyer[1]) das Verhalten der Kohlensäure zum phosphorsauren Natron beobachtete, auch die Aufnahme des chemisch gebundenen Sauerstoffes durch das Hämoglobin gewissermassen eine Function der Concentration oder des Wassergehaltes ist, die Absorption mit Sinken des Wassergehaltes abnimmt.

Insbesondere muss ich mich hier gleich gegen die Ansicht von Scherer, der mein Freund A. Schmidt kürzlich das Wort geredet hat[2]), erklären. Man kann sich leicht überzeugen, dass zu einer mit Sauerstoff geschüttelten Hämoglobinlösung (die noch völlig unzersetzt ist) zugesetzte Kreide oder andere weisse Pulver dieselbe Erhellung der Farbe hervorrufen, als die noch nicht gelösten Blutkörperchen. Das arterielle Blut ist eben durchsichtiger als das venöse, wie ich in meiner zweiten Mittheilung (Virchow's Archiv Bd. XXIX. S. 133) gezeigt habe, aus dem Grunde müssen auch fein vertheilte Körperchen mehr Licht in der Flüssigkeit reflectiren als in einer dunkleren weniger durchsichtigen Flüssigkeit, mag sie im Uebrigen gleiche oder andere Farbe besitzen. Die Scherer'sche Erklärung beruht somit auf einem einfachen physikalischen Irrthum.

Da es nun fraglich war, ob die Blutkrystallbildung gar nicht erfolgte, wenn kein Sauerstoff zugegen war, brachte ich concentrirte Krystalllösung mit ¼ Volumen Alkohol zusammen, nachdem mehrere Stunden durch dieselben gut gereinigtes Wasserstoffgas

1) Heidenhain, Studien des physiol. Instituts zu Breslau. 2tes Heft S. 116.

2) Dieses Archiv Bd. XXIX. S. 8.

geleitet war. Auch bei der Mischung und nachher blieb die Flüssigkeit unter Luftabschluss und wurde unter 0° stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich noch keine Krystalle gebildet, nach 48 Stunden wenige, dann erstarrte binnen einigen Tagen allmälig die ganze Flüssigkeit zur Krystallmasse. Die Krystalle sahen dunkelbraunroth aus, wie zersetzte Hämoglobinkrystalle. Ich lasse es dahingestellt, ob sich hier allmälig etwas Sauerstoff den Weg durch den Kautchoukverschluss gebahnt hat, oder wie es mir scheint, auch das von Sauerstoff völlig befreite Hämoglobin Krystalle giebt.

Sehr schöne Krystalle erhält man aus mit Kohlenoxyd behandeltem Hunde- oder Gänseblut oder der Krystalllösung, die damit behandelt war. Die Formen der Krystalle waren denen des sauerstoffhaltigen Hämoglobins ähnlich, die Färbung ist die des mit Kohlenoxyd behandelten Blutes. Diese Krystalle scheinen auch haltbarer zu sein als die mit Sauerstoffgehalt dargestellten. Ihre Lösung zerlegt sich aber auch allmälig über 0° unter Bildung des in meiner vorigen Mittheilung geschilderten Zersetzungsproductes. Auch die mit Kohlenoxyd dargestellten Krystalle geben im Vacuum beim Erhitzen bis gegen 100° etwas Kohlenoxydgas her, aber es ist sehr wenig; auf 100 Grm. völlig getrocknetes Hämoglobin berechnet wurden in dem einen Versuche 13,4 Ccm. Kohlenoxydgas von 0° und 76 Cm. Druck erhalten, im zweiten Versuche ungefähr ebensoviel.

Die Analyse der Gasgemenge wurde ohne alle Anwendung von Pyrogallussäure nur durch Verpuffung mit Sauerstoff und Knallgas und Absorption der Kohlensäure mit Kalikugeln im Eudiometer ausgeführt.

Die Elementaranalyse des trocknen Hämoglobin ergab Zahlen, welche mit denen C. Schmidt's (a. a. O.) gut übereinstimmen. C 54,2, H 7,2, N 16,0, Fe 0,42 wurden als Durchschnittszahlen aus den übereinstimmenden Analysen ermittelt; der Schwefelgehalt wurde von mir noch nicht bestimmt. Phosphorsäure und Alkalien, alkalische Erden enthalten die reinen Krystalle gar nicht; beim Veraschen bleibt reines Eisenoxyd zurück und zwar genau 0,12 p.C. in einer Reihe von Bestimmungen. Schmidt's Analysen würden C 54,2, H 7,2, N 16,3, Fe 0,43, S 0,67, O 20,2 als

Procente im Mittel ergeben, wenn man die gefundenen Basen und Phosphorsäure als Verunreinigung abzieht und den Rest als Hämoglobin berechnet.

Reines Hämoglobin mit etwas Chlornatrium und Eisessig behandelt spaltet sich, wie ich in der ersten Mittheilung angegeben habe, in Hämin und Globulin. Auf 100 Theile trocknes Hämoglobin wurden 3,86 Theile krystallisirtes Hämin erhalten; nach der Berechnung aus dem Eisengehalte des Hämins und Hämoglobins müssten 100 Grm. Hämoglobin 4,87 Grm. krystallisirtes Hämin liefern. Hiermit stimmt auch der obige Versuch insofern, als die von den Häminkrystallen abfiltrirte Flüssigkeit noch eine schwach gelbbraune Färbung besass.

Im Hämin wurden in 3 Bestimmungen 4,14 dann 4,83 und 3,47 p.Ct. Chlor gefunden. Das aus dem Hämin dargestellte Hämatin besitzt die Zusammensetzung:

| Atome | berechnet | gefunden I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C 48 | 61,34 p.Ct | 60,93 | 60,90 | 61,04 | 61,18 | — |
| H 51 | 5,43 | 5,41 | 5,27 | 5,20 | 5,41 | — |
| N 6 | 8,95 | — | — | — | — | 8,63 |
| Fe 3 | 8,95 | 8,68 | — | 8,81 | 8,83 | — |
| O 9 | 15,33 | | | | | |

Hiernach hat das Hämin die Zusammensetzung $C_{48}H_{51}N_6Fe_3O_9,HCl$; diese Formel erfordert 3,64 p.Ct Chlor, eine Quantität, die mit den obigen gefundenen Werthen ziemlich gut übereinstimmt. Da das Hämin eine gut krystallisirte chemische Verbindung ist, kann man entsprechend der Spaltung des Hämoglobins das Molekulargewicht des letzteren und annähernd das des Globulins berechnen; wenn wirklich, was freilich erst noch zu beweisen wäre, bei der Spaltung des Hämoglobins aus einem Molekül desselben 1 Molekül Globulin hervorgeht. Da das Molekulargewicht des Hämins nach obiger Formel 975,5 und dass des Hämatins 939 ist, würde das des Hämoglobins 18665 und das des Globulins etwa 17726 sein, sie würden also in Höhen liegen, wo die einfache Analyse aufhört, irgend eine Genauigkeit zur Feststellung der Formeln zu geben.

Vergleicht man obige Formel des Hämatin mit der, welche Städeler kürzlich in seiner schönen Untersuchung über die Gallenfarbstoffe für das Bilirubin angiebt, so ergiebt sich die einfache Beziehung:

$$\underset{\text{Hämatin}}{2(C_{48}H_{51}N_6Fe_3O_9)} + 3H_2O = \underset{\text{Bilirubin}}{6(C_{16}H_{18}N_2O_3)} + 3Fe_2O$$

oder durch Substitution von Wasserstoff an die Stelle des Eisens würden aus 1 Molekül Hämatin 3 Moleküle Bilirubin entstehen. Auf die physiologischen Gründe, die für die Annahme der Bildung des Gallenfarbstoffes aus dem Hämatin sprechen, habe ich bereits in früheren Arbeiten über die Gallensubstanzen so ausführlich hingewiesen, dass ich hier nicht nochmals darauf zurückkommen will.

---

## Ueber die Wirkung der Alkalimetalle auf Monochloressigsäure.

Von Dr. *Emil Erlenmeyer.*

In der Absicht zu versuchen, ob es nicht möglich sei, zwei Molekülen Monochloressigsäure ihr Chlor zu entziehen, und die beiden Reste miteinander zu verbinden zu einem Isomeren der Bernsteinsäure oder zu dieser selbst liess ich nach einander Kalium, Natrium, Natriumamalgam auf Monochloressigsäureäther einwirken.

Die beiden genannten Metalle in freiem Zustand in den Aether gebracht überziehen sich alsbald ohne bedeutende Gasentwicklung mit einer braunen Masse, deren Bildung, wenn man für Abkühlung sorgt, langsam vorwärts schreitet. Lässt man aber die Abkühlung weg, so tritt einige Augenblicke nach dem Eintragen des Metalls eine sehr heftige Reaction ein, die sich in raschem Aufkochen der Flüssigkeit äussert und damit endigt, dass die Masse braun und fest wird.

Beim Behandeln dieser Masse mit Wasser scheidet sich nichts Oelartiges ab, es bildet sich eine mehr oder weniger dunkelbraun gefärbte Lösung, die viel Chlornatrium enthält, und in welcher dunkle unlösliche humusartig aussehende Flocken suspendirt sind. Beim Sättigen des Filtrats mit Salzsäure tritt eine schwache Trübung aber ohne wesentliche Ausscheidung ein. Verdampft man die neutrale Lösung auf dem Wasserbad, so bleibt eine braune

Salzmasse zurück, die auf dem Wasserbad nicht vollkommen trocken gedampft werden kann. Mit Weingeist behandelt löst sich fast alles mit Ausnahme des Kochsalzes und einiger braunen Flocken. Die weingeistige Lösung, mit Thierkohle digerirt, wird nicht vollständig entfärbt, das ablaufende gelbe Filtrat liefert beim Abdampfen im Wasserbad einen caramelartig riechenden Rückstand, der nicht vollständig trocken wird.

Die wässrige Lösung desselben mit Kupferoxydkali erwärmt bildet einen bedeutenden Niederschlag von Kupferoxydul.

Es wurde weiter ein Gemisch von Monochloressigsäureäther und Benzol der Wirkung von soviel Natriumamalgam ausgesetzt, dass auf 2 Mol. des Aethers 1 Mol. Na vorhanden war. Gasentwicklung war während 8 Tagen nicht zu bemerken. Nach dem Abdestilliren des Benzols und einer gewissen Menge unzersetzten Aethers schienen sich im wesentlichen dieselben Producte gebildet zu haben wie bei Einwirkung der freien Metalle.

Die Reaction der Alkalimetalle auf den Monochloressigäther scheint hiernach eine andere Richtung zu nehmen, als ich vermuthete. Jedenfalls wirkt das Metall zunächst hauptsächlich auf den Ester als solchen. Da das Studium der Wirkung von Kalium oder Natrium auf die Ester einbasischer Säuren ein noch sehr unvollständiges ist, so lässt sich vor der Hand über den Verlauf der Reaction, die ich ins Werk setzte, nichts bestimmtes sagen und ich habe desshalb vor, die Einwirkung von Kalium oder Natrium resp. deren Amalgam auf Essigäther und andere Ester einbasischer Säuren in meinem Laboratorium etwas weiter studiren zu lassen, als diess bereits von Löwig und Weidmann [1]) geschehen ist.

Andrerseits habe ich die Absicht zu versuchen, ob nicht fein vertheiltes Silber, wie man es nach Millon und Commaille [2]) erhält oder vielleicht Silberamalgam auf den Monochloressigsäureäther unter irgend welchen Bedingungen in der oben gedachten Weise einwirkt. Monobromglycolsäure könnte dann vielleicht eine der Weinsäure, und Bibromessigsäure eine der Fumarsäure gleich zusammengesetzte Säure liefern.

---

1) Pogg. Ann. L. 89.
2) Diese Zeitschrift VI. 743.

*Alexeyeff.* **Ueber die Reduction des Nitrobenzols durch Natriumamalgam.**

Bull. soc. chim. Paris VI. 324.

„Man weiss, dass Strecker[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzoësäure 2 neue Körper erhalten hat, die Azobenzoësäure und die Hydrazobenzoësäure. Er betrachtet sie als die Repräsentanten einer neuen Classe von organischen Verbindungen.

Aber bei näherer Betrachtung sieht man, dass diese Säuren mit lange bekannten Verbindungen, dem Azobenzol und dem Benzidin ganz analog sind. Man braucht nur die Formeln und einige Reactionen zu vergleichen und man ist überrascht über diese Analogie.

$C_7H_5(N\Theta_2)\Theta_2$ Nitrobenzoësäure $C_6H_5(N\Theta_2)$ Nitrobenzol
$C_7H_5N\Theta_2$ Azobenzoësäure $C_6H_5N$. Azbenzol
$C_7H_6N\Theta_2$ Hydrazobenzoësäure $C_6H_6N$ Benzidin
$C_7H_7N\Theta_2$ Benzaminsäure $C_6H_7N$. Anilin.

Weiter hat Strecker dargethan, dass sich die Hydrabenzoësäure durch Salzsäure in Azobenzoësäure und Benzaminsäure zersetzt:

$$2(C_7H_6N\Theta_2) = C_7H_5N\Theta_2 + C_7H_7N\Theta_2$$
Hydrazobenzoësäure Azobenzoës. Benzaminsäure.

Und andrerseits hat A. W. Hofmann[2]) gezeigt, dass Hydrazobenzol, das isomer mit Benzidin und analog mit der Hydrazobenzoësäure zu sein scheint, sich in Azobenzol und Anilin zerlegt:

$$2(C_6H_6N) = C_6H_5N + C_6H_7N$$
Hydrazobenzol Azobenzol Anilin.

Man sieht also, dass die Verbindungen von Strecker nicht einer neuen Classe von organischen Verbindungen angehören.

Um diese Analogie zu bestätigen, müsste man Azobenzol und Benzidin oder Hydrazobenzol erhalten, wenn man mit Natrium auf Nitrobenzol einwirkt. Dieses will ich durch das Experiment beweisen.

Aber unter den Producten der Reduction des Nitrobenzols befindet sich noch eine Verbindung, welche kein Analoges unter den

1) Diese Zeitschrift VI.
2) Compt. rend. LVI, 1110.

Producten der Reduction der Nitrobenzoësäure hat; es ist diess das Azoxybenzol $C_{12}H_{10}N_2O$.

Vielleicht bildet sich bei der Reduction der Nitrobenzoësäure eine Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_5$, welche sich in $C_7H_5NO_2$ und $C_{14}H_{10}N_2O_4$ verwandelt. Es ist möglich, dass die kürzlich von Griess durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzoësäure erhaltene Verbindung diese Zusammensetzung hat. (vergl. diese Zeitschr. VII. S. 193. d R.).

Wenn man Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol einwirken lässt und dabei Sorge trägt, dass die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure immer sauer bleibt, so erhält man, nachdem der Alkohol im Wasserbad und überschüssiges Nitrobenzol mit Wasserdampf destillirt ist, eine ölige Substanz von dunkler Farbe, welche bald krystallisirt.

Man reinigt die Krystalle durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und bekommt so reines Azoxybenzid. Die Destillate enthalten immer Spuren von Anilin.

Das Azoxybenzid liefert bei der Reaction des Natriumamalgams rothgelbe Blättchen, welche bei ungefähr 64° schmelzen und alle Eigenschaften des Azobenzols an sich tragen.

Die Umwandlung des Azobenzols in Benzidin und Hydrazobenzol sind schon bekannt; es folgt daher, dass die Analogie der Reductionsproducte von Nitrobenzoësäure und des Nitrobenzols festgestellt ist.

Diese Analogie kann in einigen Punkten die Frage über die Constitution der Azo- und Hydrazobenzoësäure aufklären: in der That kann darüber kein Zweifel sein, dass die Formel der Azobenzols etc. verdoppelt werden müssen und man sieht, dass auch die Formeln der Azobenzoësäure ebenso wie die der Hydrazobenzoësäure in gleicher Weise zu verdoppeln sind.

Ich werde später auf diesen Gegenstand zurückkommen und ebenso auf die Beziehungen welche zwischen dem Azobenzol und den Verbindungen von Griess vorhanden sind.

Ich mache diese Mittheilung nur, um mir das Recht zu wahren, meine Arbeit fortzusetzen.

Diese Untersuchung wurde in dem Laboratorium zu Göttingen begonnen, ich setze dieselbe fort in dem Laboratorium von Wurtz.

---

Die Gesteinslehre. Von Dr. *G. Winkler*. München bei E. Gummi.

Wie sehr das Streben nach Kenntniss der Gesteinswelt und das Studium dieses wichtigen Zweiges der Geognosie in letzter Zeit sich verbreitet, zeigen die stets sich mehrenden Lehrbücher der Gesteinskunde. Zu den bisher bekannten ist jüngst ein neues hinzugekommen: Die Gesteinslehre von Dr. G. Winkler.

Das Buch gehört nicht zu denjenigen, welche auf eine derartige Vollständigkeit Anspruch machen, dass jedes Gestein von ganz untergeordneter Bedeutung oder jede, oft zweifelhafte Species genannt würde. Es ist darum bei der Beurtheilung des Buches hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, ob es die ihm gestellte Aufgabe zu lösen im Stande ist. Der Zweck desselben besteht darin, ein praktisches Unterrichtsmittel, wie es scheint, hauptsächlich zum Selbstunterricht oder als Beihülfe zu den Vorträgen zu bieten. — Klar und deutlich ist die Charakteristik der einzelnen Species hervorgehoben und der Unterschied zwischen den einander nahe verwandten Arten beleuchtet. Der Beschreibung jeder einzelnen Species geht eine kurze Angabe des Mineralbestandes, der Structur und des Namens voraus; es ist somit in wenig Worten das Eigenthümliche der Gesteinsform ausgedrückt, welches dann noch seine Erklärung und Erweiterung in dem Folgenden erhält.

Insbesondere muss rühmend hervorgehoben werden, dass alle die Bezeichnungen, welche auf theoretische Ansichten gegründet, von der herrschenden Schule in die Wissenschaft eingeführt wurden, hier mit vollem Rechte vermieden sind, da dieselben in einem Lehrbuche bei dem jetzt gerade dieser Ansichten wegen entbrannten Kampfe nur zu Verwirrung Anlass geben können. Ebensowenig ist in diesem Buche eine andere, der herrschenden entgegenstehende, Richtung zur Geltung gebracht, sondern die ganze Darstellung, dem Zwecke des Buches gewiss entsprechend, vollkommen objectiv gehalten. So lange die Erklärungsversuche auf dem Gebiete der Gesteinskunde nicht auf sicherern Grundlagen ruhen, wie gegenwärtig, dürfen dieselben in Lehrbüchern, wo es gilt, die „Resultate“ der Wissenschaft zu verbreiten, keine Auf-

nahme finden, noch weniger aber dazu dienen, dem noch Urtheilslosen mit dem Begriffe zugleich die theoretische Ansicht einzuflössen.

Winkler hat die Gesteine in einer sehr zweckmässigen Weise angeordnet, indem dieselben nach den constituirenden Mineralien als Carbonate, Silicate, Sulfate, Chloride, Harze und Kohlen aufeinander folgen. Die Unterabtheilungen dieser Gruppen ergeben sich aus den Quantitäten, der Vertheilung und dem Gefüge der Mineralien, als Gesteine einer Mineralspecies, Gesteine mehrerer Mineralspecies in krystallinisch körnigem Gefüge und als Gesteine mehrerer Mineralspecies mit Porphyrstructur. Dadurch werden verwandte Gesteine, wie bei jeder Anordnung derselben, nach Familien, zusammengestellt und die gemeinschaftlichen Eigenschaften wie die Unterschiede der einzelnen Arten treten deutlich hervor, ohne dass immerfort auf Früheres hingewiesen werden müsste oder beständige Wiederholungen stattfinden.

Man kann mit vollem Recht erwarten, dass sich das Buch bewähren wird. Dr. Fuchs.

Heidelberg.

---

Island, der Bau seiner Gebirge und dessen geologische Bedeutung. Von *G. G. Winkler* München 1863. E. Gummi.

Island, die ferne nordische Insel, mit ihren grossartigen Naturerscheinungen, den gewaltigen Vulkanen, den Geysirn und heissen Quellen, war von dem gebildeten Europa Jahrhunderte lang fast ganz unberücksichtigt geblieben, nachdem es doch in der ersten Zeit seiner Besiedelung einen lebhaften Verkehr mit dem Continente unterhalten hatte. Selbst nach dem neuen Aufschwunge der Naturwissenschaft vermochten die Wunder Islands nicht den Blick auf sich zu ziehen. Dafür wendet man sich denselben gegenwärtig mit um so grösserer Vorliebe zu. Seitdem Krug von Nidda Island im Interesse der Wissenschaft bereiste, ist dasselbe von Forschern aller Kulturvölker Europas wiederholt besucht und untersucht worden und in England scheint das wissenschaftliche Interesse da-

für schon etwas abgeschwächt und Island-Reisen Modesache zu werden. Die Wissenschaft verdankt namentlich einer Reihe deutscher Naturforscher gründliche Untersuchungen der zugänglichen Theile dieser Insel und die werthvollsten Resultate, so dass es Neueren schon schwer werden muss, nicht blos ergänzende, sondern wirklich neue Untersuchungen auszuführen. Um so mehr ist es anzuerkennen, dass wir in „Island, dem Bau seiner Gebirge u. s. w." von G. Winkler, dem neuesten, von einem deutschen Naturforscher herausgegebenen Werke über diese Insel, eine so grosse Zahl neuer und höchst wichtiger Thatsachen erhalten, Thatsachen, welche oft den bis jetzt herrschenden Ansichten widersprechen und schwer zu erklären sein dürften, aber gerade desswegen um so dankbarer aufgenommen werden müssen, denn mit der Schwierigkeit der Aufgabe steigert sich der Reiz dieselbe zu lösen. G. Winkler hat in dem zweiten Theile seines Buches diese Lösung versucht und uns seine theoretischen Ansichten mitgetheilt, die viel Eigenthümliches enthalten. Aus diesem Grunde hat auch das Buch hie und da eine weniger günstige Aufnahme gefunden, aber offenbar mit Unrecht. Auch wir können diese Ansichten nicht ganz theilen, müssen aber das Verlangen des Verfassers für gerechtfertigt ansehen, dass nämlich der Werth seiner Untersuchungen nur nach den mitgetheilten Thatsachen beurtheilt werde. Auch in Arbeiten, welche der Richtung der herrschenden Schule entsprechen, müssen wir oftmals gar wunderliche Ansichten mit in den Kauf nehmen, dürfen uns aber nie abhalten lassen, die Thatsachen und das Verdienst, dieselben festgestellt zu haben anzuerkennen. So lange unsere theoretischen Ansichten in der Geognosie auf so unsicheren und Andere wenig überzeugenden Grundlagen beruhen, müssen wir Duldung für die eigenen beanspruchen und fremden Duldung gewähren, wenn nicht chemische oder physikalische Gesetze dadurch verletzt werden; wir müssen von jeder Richtung Anerkennung der Leistungen verlangen, durch welche neues Material zur weiteren Fortbildung der Wissenschaft gewonnen wird.

Heidelberg. Dr. Fuchs.

---

## Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd.

Von *A. Borodin.*

(Eingesandt den 1. Juni 1864.)

Es giebt einzelne Punkte in dem chemischen Verhalten der Aldehyde, die noch sehr wenig studirt sind. So ist das Verhalten der Aldehyde zu den Metallen noch vollkommen unklar. Man behauptet gewöhnlich, dass die Aldehyde, den Alkoholen analog, Metallderivate, durch Austausch eines Theils von Wasserstoff gegen Metall, geben können. Die Thatsachen, welche dieser Anschauungsweise als Basis dienen sollen, sind aber keineswegs genügend. Auch sind die Angaben über einzelne Aldehyde in dieser Hinsicht durchaus nicht übereinstimmend.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, das Studium der Aldehyde in dieser Richtung zu vervollständigen.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich das Verhalten des Natriums zum Valeraldehyd gewählt, da es namentlich Arbeiten giebt, welche von der Annahme eines Natriumvaleraldehydats ausgehen.

Meine erste Sorge war ein Product von constantem Natriumgehalt, durch directe Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd, zu erhalten.

Es ist mir aber nicht gelungen.

Der Aldehyd, welchen ich für meine Versuche gebraucht habe, war von verschiedenem Ursprung. Der eine wurde aus dem von Trommsdorff in Erfurt bezogenen schwefligsauren-Valeryl-Natrium durch Zersetzen mit kohlensaurem Natrium bereitet. Der andere wurde von mir selbst aus chemisch reinem Amylalkohol dargestellt. Ich bin dabei im Wesentlichen der von Parkinson vorgeschlagenen Methode (s. Ann. d. Chemie u. Pharm. XC, 114) gefolgt, nur habe ich das Waschen des rohen Products mit Kalilösung unterlassen, und das letztere ohne Weiteres mit einer

concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron behandelt. Ich habe für jede Operation 100 grm. Amylalkohol, 147 grm. concentrirte Schwefelsäure, zu der ich dann ein gleiches Volum Wasser zusetzte, und 111 grm. doppeltchromsaures Kali, in 1200 grm. Wasser gelöst, genommen. Bei Anwendung dieser Quantitäten und beim Gebrauche von reinem Amylalkohol statt Fuselöl, hat man keine starke Reaction zu befürchten und das Gemisch von Alkohol mit Schwefelsäure kann ohne Gefahr auf einmal zum chromsauren Salze zugegossen werden. Die Ausbeute an reinem Aldehyd macht etwa $^1/_8$ bis $^1/_6$ von dem Gewichte des Alkohols aus.

Wird Natrium, in kleinen Portionen in Valeraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, so bewirkt das erste Stückchen eine lebhafte Reaction. Das Gemisch erhitzt sich bis zum Sieden, wenn nicht für gehörige Abkühlung gesorgt wird. Es entweicht Wasserstoffgas, und das Metall löst sich vollkommen auf; die Flüssigkeit erhält dabei einen ganz anderen Geruch. Bei weiterem Zusatz von Natrium, verläuft die Reaction ruhig, es wird unter fortwährender Wasserstoffgasentwicklung Natrium aufgelöst, bis endlich die Einwirkung aufhört, indem das Metall mit einer Schicht des gallertartigen Products umhüllt wird. Erwärmt man das Gemisch, so löst sich die gallertartige Hülle auf, und die Einwirkung findet von Neuem statt; sie wird aber stets schwächer und die Masse wird immer dickflüssiger. Will man von dem Natrium so viel wie möglich in Lösung bringen, so muss die Temperatur des Gemisches bis auf 140° bis 150° getrieben werden; die Masse nimmt dabei eine gelbliche Farbe an. Die Quantität des Metalls, die man auf solche Art lösen kann, beträgt ungefähr $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ von dem Gewichte des angewandten Aldehyds. Das Gemisch erstarrt nach dem Erkalten zu einer gelblichen, weichen nicht krystallinischen Masse.

Wendet man statt reinen Aldehyds einen polymere Verbindungen enthaltenden an, so ist das Product mehr gallertartig; dabei verläuft die Reaction von vorn herein ganz ruhig. Wird reinem Aldehyd zuerst ein gleiches Volum Benzol zugesetzt, so findet beim Zusatz von Natrium in der Kälte keine Einwirkung

statt; das Product der Reaction bleibt aber im Wesentlichen stets dasselbe.

Sollte das Product wirklich ein dem Natriumalkoholat analoges Natriumvaleraldehydat enthalten, so wäre zu erwarten, dass es bei der Zersetzung mit Wasser — Aetznatron und Valeraldehyd, oder wenigstens ein Pomeres oder Isomeres des letzteren geben würde.

Das Product wird auch in der That durch Wasser zersetzt, es ist mir aber keineswegs gelungen unter den Zersetzungsproducten irgend einen Körper von der Zusammensetzung des Aldehyds aufzufinden.

Wird die erstarrte Masse nach dem Entfernen von ungelöstem Natrium mit wenig Wasser behandelt, so löst sie sich darin zu einer klaren Lösung auf. Durch Zusatz von mehr Wasser wird das Gemisch milchig, und es scheidet sich bald eine ölige Schicht an der Oberfläche aus.

Die untere wässrige Schicht reagirt stark alkalisch und riecht nach Amylalkohol. Mit Kohlensäure gesättigt und mit etwas Aether gewaschen (um den etwa gelösten Amylalkohol und andere Producte zu entfernen) hinterlässt sie beim Abdampfen eine weisse Salzmasse. Wird diese letztere in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, so entweicht viel Kohlensäuregas und es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit an der Oberfläche ab. Sie ist aus fast reiner Baldriansäure gebildet und besitzt alle Eigenschaften derselben; ihr mittlerer Siedepunkt liegt zwischen 173° und 176°, sie ist sauer, hat den Geruch und den Geschmack der Baldriansäure; mit kohlensaurem Baryt gesättigt giebt sie ein Salz, welches dem baldriansauren in allen Beziehungen ähnlich ist und die Zusammensetzung des letzteren hat.

*Analyse*

1,111 grm. von dem bei 150° getrockneten Barytsalze gaben 0,764 grm. schwefelsauren Baryt, d. h. 0,4495 grm. Barynm. Das Resultat entspricht der Formel $C_5H_9BaO_2$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ba = | 40,44% | 40,45 % |

Das über 176° Siedende ist ein Gemisch von Baldriansäure mit einem neutralen, bei 200°—220° siedenden Körper, dessen Natur ich wegen zu geringer Menge nicht bestimmen konnte.

Die Baldriansäure macht etwa $^1/_4$ von dem Gewichte des angewandten Aldehyds aus. Das Mengenverhältniss ist viel zu gross, um der zufälligen Oxydation des Aldehyds an der Luft zugeschrieben zu werden. Um jede Unbestimmtheit in dieser Hinsicht zu beseitigen, habe ich den Versuch in einem mit Wasserstoffgas angefüllten Apparat ausgeführt; das Gasleitungsrohr war in Quecksilber eingetaucht und auf diese Weise von der Luft abgesperrt. Das Mengenverhältniss der Säure blieb aber ungefähr dasselbe, wesshalb diese letztere sich auf Kosten des im Aldehyd selbst enthaltenen Sauerstoffs bilden muss.

Die wässrige Schicht enthält also neben Aetznatron noch baldriansaures Natron.

Die ölige Flüssigkeit, welche beim Zersetzen der ursprünglichen natriumhaltigen Masse durch Wasser sich ausscheidet, wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sie ist stets gelblich, leichter als Wasser, riecht aromatisch und zugleich an Amylalkohol erinnernd, hat einen brennenden Geschmack und ist vollkommen neutral. Sie destillirt fast ohne Rückstand und stellt im Wesentlichen ein Gemisch von drei Körpern vor, welche von einander durch fractionirte Destillation getrennt werden können.

Das Gewicht dieser Flüssigkeit macht etwa $^5/_8$ von dem Gewichte des Valeraldehyds aus.

Der flüchtigste von den drei Körpern, welche darin enthalten sind, ist eine bei 132° siedende Flüssigkeit, die alle physikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Amylalkohols hat.

*Analyse.*

0,2455 grm. gaben 0,425 grm. Wasser und 0,853 grm. Kohlensäureanhydrid, also 0,0472 Wasserstoff und 0,2326 Kohlenstoff. Dieses Resultat stimmt mit der Formel $C_5H_{12}O$:

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $C_5$ = | 68,18% | 67,33% |
| $H_{12}$ = | 13,64% | 18,66% |

Die Bildungsweise des Alkohols aus dem Aldehyd muss hier durch directe Addition von Wasserstoff erklärt werden:

$$C_5H_{10}O + H_2 = C_5H_{12}O.$$

Der zweite Körper, der in dem rohen Oel enthalten ist, stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit vor. Er ist neutral, riecht ange-

nehm aromatisch, schmeckt ebenfalls aromatisch, brennend löst sich in Wasser fast gar nicht, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen ist er dagegen in jedem Verhältnisse löslich, und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Sein Siedpunkt liegt genau bei 203,3° (corrigirt), bei 764,2 Barometerstand. Das specifische Gewicht bei 0° ist = 0,8569.

*Analyse*

1) 0,3595 grm. gaben 0,4715 grm. Wasser und 1,0075 Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0524 grm. Wasserstoff und 0,2747 grm. Kohlenstoff.

2) 0,316 grm. gaben 0,410 grm. Wasser und 0,879 grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0455 grm. Wasserstoff und 0,2397 grm. Kohlenstoff.

3) 0,245 grm. gaben 0,300 grm. Wasser und 0,685 grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0333 grm. Wasserstoff und 0,1868 grm. Kohlenstoff.

Alle drei Analysen sind mit Producten von verschiedener Bereitung gemacht worden, und führen alle zur Formel $C_{10}H_{22}O$:

| | berechnet | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III |
| $C_{10}$ = | 75,94% | 76,41% | 75,85% | 76,24% |
| $H_{22}$ = | 13,92% | 14,54% | 14,39% | 13,60% |

Der Körper hat also die Zusammensetzung des Amyläthers oder des Caprinalkohols. Dem chemischen Charakter nach gehört er aber unbedingt zu den einatomigen Alkoholen, wofür die unten folgenden Thatsachen sprechen.

Essigsäure wirkt auf den Körper $C_{10}H_{22}O$ sehr leicht ein, wenn man beide Substanzen in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur von 150°—170° aussetzt. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet, der gelbliche Inhalt der Röhren scheidet durch Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet werden muss. Es destillirt ohne Zersetzung, indem der grösste Theil davon bei 213°—217° übergeht. Der wahre Siedpunkt der mittleren Portion ist 219,5° (corrigirt) bei 770 mill. Barometerstand. Das reine Product stellt eine neutrale farblose Flüssigkeit vor, leichter beweglich als der Körper $C_{10}H_{22}O$, von einem aromatischen, pfefferartigen Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Aether und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Auf die Zunge gebracht scheint sie anfangs ganz geschmacklos zu sein, später fühlt

man einen brennenden Geschmack, der immer stärker wird, und einen balsamischen, angenehmen Nachgeschmack hinterlässt. Sein specifisches Gewicht bei 0° ist = 0,883.

*Analyse.*

0,381 grm. gaben 0,4050 grm. Wasser und 1,0065 grm Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0450 grm. Wasserstoff und 0,2745 grm. Kohlenstoff.

Das Resultat entspricht der Formel $C_{12}H_{24}O_2$:

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{12}$ = | 72,00% | 72,04% |
| $H_{24}$ = | 12,00% | 11,81% |

Die Entstehung dieses Products könnte durch die Gleichung:

$$C_{10}H_{22}O + C_2H_4O_2 = C_{12}H_{24}O_2 + H_2O$$

ausgedrückt werden.

Demnach kann das Product als Essigsaureäther des Alkohols $C_{10}H_{22}O$ betrachtet werden, wofür sein Verhalten gegen Aetzkali spricht. Ich habe mich überzeugt, das wässrige, oder noch besser weingeistige Kalilösung mit dem Producte erhitzt, essigsaures Kali und den ursprünglichen Körper $C_{10}H_{22}O$ giebt:

$$C_{12}H_{24}O_2 + KHO = C_2H_3KO_2 + C_{10}H_{22}O.$$

Die Reaction der Bildung und die der Zersetzung sind vollkommen rein.

Wird der Körper $C_{10}H_{22}O$ mit Benzoesäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160°—170° erhitzt, das Product mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, so giebt es bei der Destillation ein fast farbloses Oel, welches den Benzoesäureäther des Alkohols $C_{10}H_{22}O$ vorstellen muss. Es ist leichter als Wasser, hat einen schwachen, etwas an benzoesaures Aethyl erinnernden Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und hat einen weit über 280° liegenden Siedepunkt. Wässrige oder weingeistige Kalilösung zersetzt es in der Wärme, wobei benzoesaures Kali und der Körper $C_{10}H_{22}O$ gebildet wird.

Ein ganz ähnliches Product wird erhalten durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf den Körper $C_{10}H_{22}O$. Das Gemisch dieser beiden Substanzen erwärmt sich von selbst in Folge von beginnender Reaction, welche durch gelindes Erhitzen zum Ende gebracht werden muss, wobei Salzsäuregas ausgetrieben wird.

Alle diese Reactionen verlaufen rein und glatt und lassen keinen Zweifel über die chemische Natur des Products. Es ist mir leider die für die Analyse bereitete Portion verloren gegangen.

Fünffachchlorphosphor wirkt auf den Körper $C_{10}H_{22}O$ sehr leicht ein. Die erste Einwirkung ist äusserst lebhalt, später geht sie aber ruhig vor sich und bedarf zu ihrer Vollendung sogar künstlicher Erhitzung. Während der Reaction und bei der Destillation entweicht viel Salzsäuregas und es geht zuerst Phosphoroxychlorid über, später etwa bei 175°—185° eine chlorhaltige neutrale ölige Flüssigkeit von einem eigenthümlichen Geruch; sie ist leichter als Wasser und wird von dem letzteren nicht gelöst.

Es könnte vielleicht der Chlorwasserstoffsäureäther des Körpers $C_{10}H_{22}O$ sein.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper $C_{10}H_{22}O$ leicht auf, wobei das Gemisch sich erwärmt und eine dunkelrothe Farbe annimmt. Wird die Lösung erhitzt, so bräunt sie sich und entwickelt Schwefligsäureanhydrid. Mit Wasser verdünnt scheidet sie ein braunes Oel an der Oberfläche aus; die untere wässrige Schicht enthält neben freier Schwefelsäure noch eine organische schwefelhaltige Säure. Die letztere könnte etwa der Aethylschewefelsäure analog sein.

Verdünnte Schwefelsäure scheint auf den Körper $C_{10}H_{22}O$ nicht zu wirken.

Wird der Körper $C_{10}H_{22}O$ mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zusammengebracht, so entsteht in der Kälte noch keine Reaction; die Säure ertheilt dem Körper bloss eine rothe Färbung. Bei gelindem Erwärmen aber erfolgt sogleich eine lebhafte Reaction, es entweichen rothe Dämpfe und der Körper wird in ein neutrales gelbliches, eigenthümlich nach Wanzen riechendes Oel verwandelt, welches ohne Zersetzung destillirbar zu sein scheint und von Wasser, in welchem es zu Boden sinkt, nicht gelöst wird.

Natrium wird von dem Körper $C_{10}H_{22}O$ unter Wasserstoffentwicklung gelöst und die in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche in Steinöl löslich ist und durch Wasser in Aetznatron und den Körper $C_{10}H_{22}O$ zersetzt wird.

Wird $C_{10}H_{22}O$ auf bis 250°—300° erhitzten Natronkalk gegossen, so findet Einwirkung statt: es entweicht eine angenehm riechende Flüssigkeit und der Natronkalk backt zu einer Masse zusammen, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure eine flüchtige, fette Säure ausscheidet. Diese letztere ist flüssig, leichter als Wasser, in welchem sie unlöslich ist, besitzt einen etwas an Buttersäure erinnernden Geruch und einen hohen Siedepunkt.

Dieselbe Säure scheint sich zu bilden, wenn ein Gemisch von $C_{10}H_{22}O$ mit Schwefelsäure in eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali gegossen und destillirt wird. Ein Theil des $C_{10}H_{22}O$ wird dabei verharzt und das Destillat enthält neben viel Wasser ein auf der Oberfläche schwimmendes Oel, welches zum Theil von kohlensaurem Natron unter Aufbrausen gelöst wird. Der nicht gelöste Theil ist ein neutrales Oel, von angenehmem obstähnlichen Geruch. Die Sodalösung enthält das Salz der fetten Säure, welche der obigen vollkommen ähnlich zu sein scheint.

Wegen Mangel an Material bin ich gezwungen die genauere Untersuchung der zuletzt beschriebenen Körper aufzuschieben, aber schon aus dem was ich angeführt habe ist leicht einzusehen, dass der Körper $C_{10}H_{22}O$: 1) mit Säuren direct zusammengesetzte Aether bilden kann; 2) dass er einer Ersetzung des Wasserstoffs durch Natrium fähig ist; 3) dass er bei der Oxydation eine Säure liefert, — folglich die wesentlichen Eigenschaften eines Alkohols besitzt.

Es könnte der wahre Alkohol der Caprinsäure eben so gut wie ein mit demselben isomerer Körper sein. Da der wahre Caprinalkohol nicht bekannt ist und also kein Vergleich damit gemacht werden konnte, so kann auch nichts entschiedenes darüber gesagt werden. Ich bin aber eher geneigt den Körper für ein Isomeres zu halten, indem die von mir erhaltene Säure von der Caprinsäure verschieden zu sein scheint. Uebrigens bedarf dieser Gegenstand einer genaueren Untersuchung, mit der ich so eben beschäftigt bin. Die Entstehung dieses Körpers aus dem Valeraldehyd muss in naher Beziehung zu der Bildung der Baldriansäure stehen, indem der erste aus dem Aldehyd durch Sauerstoffverlust, die letztere durch Sauerstoffaufnahme entstehen kann.

Der ganze Vorgang könnte etwa durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1) $3C_5H_{10}O + Na_2 = C_{10}H_{21}NaO + C_5H_9NaO_2$

2) $C_{10}H_{21}NaO + H_2O = C_{10}H_{22}O + NaHO$.

Diese Erklärungsweise findet ihre Bestätigung auch in dem Factum, dass beim Zersetzen der festen Masse durch Wasser, — welche bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd entsteht —, neben baldriansaurem Natron auch Aetznatron gebildet wird.

Der dritte Körper, der mit Amylalkohol und $C_{10}H_{22}O$ in dem rohen Oele sich befindet, ist eine hellgelbe neutrale Flüssigkeit von der Consistenz des Olivenöls, vollkommen geschmacklos in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Geruch ist schwach und durchaus nicht aromatisch. Er hat keinen bestimmten Siedepunkt, fängt schon bei 250° an zu kochen und die Temperatur steigt bis etwa auf 280°—290° und noch höher. Trotz dieses Verhaltens bei der Destillation scheint er im Wesentlichen kein Gemisch zu sein: ich habe drei Portionen von verschiedener Bereitung und verschiedenem mittleren Siedepunkte analysirt und bin zu demselben Resultate gekommen.

*Analyse*

1) 0,2645 grm. einer bei 280° —290° übergehenden Flüssigkeit gaben 0,286 grm. Wasser und 0,747 grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0317 grm. Wasserstoff und 0,2037 grm. Kohlenstoff.

2) 0,285 grm. ebenfalls bei etwa 280°—290° siedender Portion gaben 0,316 grm. Wasser 0,8135 grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0351 grm. Wasserstoff und 0,2218 grm. Kohlenstoff.

3) 0,3175 grm. der im Mittel bei 250°-260° übergegangenen Flüssigkeit gaben 0,3395 grm. Wasser und 0,9140 grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0377 grm. Wasserstoff und 0,2492 grm. Kohlenstoff.

Diesen Resultaten steht am nächsten die Formel $C_{10}H_{18}O$:

| | berechnet | gefunden 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 77,92 | 77,01% | 77,82% | 78,49% |
| $H_{18}$ | = 11,69 | 11,98% | 12,81% | 11,88% |

Demnach ist der Körper mit Camphol isomer.

Das specifische Gewicht der bei 280°—290° siedenden Portion ist (bei 17°) 0,9027.

Natrium wird von dem Körper $C_{10}H_{18}O$ unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst; nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer amorphen, durchsichtigen Masse, welche durch Wasser zersetzt wird.

Brom wirkt auf den Körper $C_{10}H_{18}O$ stark ein, und verwandelt den letzteren in ein schweres, in Wasser unlösliches Oel.

Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht giebt mit dem Körper beim Erhitzen eine dicke gelbe Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, ohne sich zu lösen.

Durch Natronkalk wird der Körper $C_{10}H_{18}O$ in der Hitze verharzt und scheint keine Säure zu geben.

Kalilösung ist scheinbar ohne Wirkung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper unter Wärmeentwicklung und Bräunung gelöst. Verdünnte Schwefelsäure, ebenso wie andere schwächere Säuren scheinen keine Wirkung auszuüben.

Concentrirte Salzsäure löst ihn nicht auf, ertheilt ihm aber beim Erhitzen eine braune Farbe.

Man kann von der chemischen Natur dieses Körpers noch nichts entschiedenes sagen. Seine empirische Formel zeigt uns nur, dass er durch Abnahme von Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Aldehyd abgeleitet werden muss:

$$C_{10}H_{18}O = 2C_5H_{10}O - O - H_2.$$

Diese Beziehung ist aber nicht ohne Interesse, da wir in der Bildung eines sauerstoff- und wasserstoffärmeren Körpers (im Vergleich mit dem Aldehyd) einen Aufschluss für so manche Erscheinungen finden, welche wir bei der Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd beobachten. So sehen wir hier z. B. wieder eine Bedingung für die Bildung der Baldriansäure auf Kosten des in dem Aldehyde selbst enthaltenen Sauerstoffs; wir sehen hier auch die Bedingung für das Freiwerden von Wasserstoff während der Reaction; endlich finden wir hier auch die Quelle für den zum Aldehyd sich addirenden Wasserstoff bei der Bildung des Amylalkohols. Ausser diesen drei Körpern enthält die ursprüngliche ölige Flüssigkeit nur noch etwas von einer unbestimmten Substanz, welche den sehr unbedeutenden Destillationsrückstand bildet.

Es bleibt mir jetzt noch übrig, das relative Mengenverhältniss dieser Körper in der öligen Flüssigkeit anzudeuten. Es ist nicht immer constant und scheint von der Energie und Dauer der Reaction sowohl wie von der Temperatur und Masse abhängig zu sein. Doch macht der Körper $C_{10}H_{22}O$ stets das Hauptproduct aus, denn man könnte sagen, dass der Amylalkohol im Mittel nur 15%—25%, der Körper $C_{10}H_{18}O$ etwa 20%—30% von dem Gemische ausmacht, während das Uebrige aus dem Körper $C_{10}H_{22}O$ nebst den 2%—3% Destillationsrückstand besteht.

Die wesentlichen Producte der Reaction sind also: Baldriansäure, Amylalkohol, die zwei neuen Körper: $C_{10}H_{22}O$ und $C_{10}H_{18}O$, und Wasserstoffgas.

Aus dieser Beschreibung ist wohl einzusehen, dass das Verhalten des Aldehyds zum Natrium gar nicht so einfach und überhaupt ganz anders ist, als man es gedacht hat. Es verlaufen hier augenscheinlich mehrere Reactionen neben einander, diese letzteren mögen für sich genommen ganz rein sein, der ganze Vorgang kann aber doch nicht durch eine gemeinschaftliche Gleichung ausgedrückt werden.

---

Die Resultate dieser Arbeit sind kurz gefasst, folgende:

1) Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd wird Wasserstoff durch Metall ausgetrieben; die dabei sich bildende natriumhaltige Substanz ist aber kein einfaches Substitutionsproduct, sondern ein Gemisch.

2) Beim Behandeln dieses Gemisches mit Wasser wird dasselbe zersetzt.

3) Unter den Zersetzungsproducten wird weder Valeraldehyd, noch ein Polymeres oder Isomeres des letzteren aufgefunden, was für die Abwesenheit eines Natriumvaleraldehydats in der ursprünglichen Substanz spricht.

4) Die wesentlichen Zersetzungsproducte sind: Aetznatron, baldriansaures Natron, Amylalkohol und zwei neue Körper: $C_{10}H_{22}O$ und $C_{10}H_{18}O$.

5) Die Baldriansäure wird auf Kosten des in dem Aldehyd selbst enthaltenen Sauerstoffs gebildet und nicht als Nebenproduct durch Oxydation des Aldehyds an der Luft.

6) Der Körper $C_{10}H_{22}O$ ist ein einatomiger Alkohol, welcher mit dem der Caprinsäure entsprechenden identisch oder eher isomer sein kann.

7) $C_{10}H_{18}O$ ist ein neutraler Körper von noch unbestimmter chemischen Natur; scheint aber durch Natrium ersetzbaren Wasserstoff zu enthalten.

Weit entfernt davon, daraus Schlüsse für das Verhalten anderer Aldehyde zu ziehen, habe ich die Absicht, weitere Forschungen zu unternehmen und zu entscheiden: 1) ob die dem Valeraldehyd homologen Aldehyde sich ähnlich verhalten und Alkohole, die mit dem Körper $C_{10}H_{22}O$ homolog sind, geben; 2) ob nicht bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von zwei Aldehyden ein intermediärer Alkohol gebildet wird, ähnlich z. B wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure zugleich auf zwei Alkohole: intermediäre oder gemischte Aether, bei der Electrolyse der Salze von zwei verschiedenen fetten Säuren: intermediäre Kohlenwasserstoffe, bei ihrer Destillation: intermediäre Ketone gebildet werden.

Auf diese Art wäre es vielleicht möglich, bei gleichzeitger Anwendung, z. B. von $C_2H_4O$ mit $C_5H_{10}O$, oder $C_3H_6O$ mit $C_4H_8O$ Alkohole zu bekommen, welche mit dem der Oenantylsäure nur isomer wären. Das könnte vielleicht einiges Licht über die Isomerie der Alkohole verbreiten.

St. Petersburg, den 10. Mai 1864.

---

## *H. Gal.* Studium einiger Derivate des Acetylchlorürs und Acetylbromürs.

Compt. rend. LVIII, 1008.

Diese Mittheilung hat den Zweck, meine Untersuchungen über die Bromsubstitute des Acetylbromürs zu vervollständigen. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die Chlor- und Bromsubstitute des Acetylchlorürs zu studiren und dachte, mehrere isomere Körper zu erhalten, deren vergleichende Untersuchung einiges Interesse bieten

könnte. Leider aber führen die Processe, durch welche man diese Producte zu erhalten hoffen sollte, nicht zum Ziel und ich habe die hier zu beschreibenden Körper auf anderm Wege dargestellt.

*Monochloracetylchlorür* $C_4H_2ClO_2Cl$. Dieser Körper ist schon von Wurtz dargestellt worden, indem er Chlor auf Acetylchlorür einwirken liess. Ich dachte ihn zu erhalten, wenn ich Phosphorpentachlorid einwirken liess auf Monochloressigsäure; denn bekanntlich hat Cahours durch Einwirkung der genannten Phosphorverbindung auf Eisessig Acetylchlorür dargestellt. Es bildet sich in der That unter diesen Umständen Monochloracetylchlorür, aber das sich gleichzeitig bildende Phosphoroxychlorid kann nicht davon getrennt werden, weil die beiden Producte denselben Siedepunkt haben.

Ich wendete deshalb Phosphortrichlorid an. Es bildete sich dann Monochloracetylchlorür, Salzsäure und Phosphorigsäure nach folgender Gleichung:

$$3\,C_4H_3ClO_4 + 2\,PCl_3 = 3\,C_4H_2ClO_2,Cl + 3\,HCl + 2\,PO_3.$$

Die Trennung dieser Substanzen lässt sich leicht durch Destillation bewerkstelligen und man erhält eine bei 110° destillirende Flüssigkeit, die an der Luft sehr irritirende Dämpfe ausgiebt.

*Analyse.*

0,911 Substanz lieferten 0,147 Wasser und 0,716 Kohlensäure.

0,225 Substanz lieferten 0,564 Chlorsilber.

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| C | 21,2 | 21,4 |
| H | 1,8 | 1,7 |
| Cl | 62,8 | 62,4 |

Das Monochloracetylchlorür ist mit dem Glycolylchlorür identisch, es liefert in der That beim Behandeln mit kochender Kalilauge Glycolsäure. Wenn man es in Wasser giesst, so findet die Bildung von Monochloressigsäure unter heftiger Reaction statt. Die beste Art, diese Säure zu gewinnen, besteht darin, dass man das Monochloracetylchlorür der Luft aussetzt. Nach einigen Tagen gesteht die Flüssigkeit zu einer aus Monochloressigsäure gebildeten Krystallmasse.

Auch Alkohol wirkt heftig auf das Monochloracetylchlorür ein. Wenn man die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron

sättigt, so erhält man Chlornatrium und eine bei 145° siedende Flüssigkeit, die nichts anderes ist als Monochloressigäther.

*Monobromacetylchlorür* $C_4H_2BrO_2,Cl$. Wenn man 1 Aeq. Acetylchlorür mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenem Rohr bei 100° erhitzt, so entwickelt sich beim Abbrechen der Spitze der Röhre Salzsäure und in der Röhre bleibt eine bei 149° siedende Flüssigkeit, welche Monobromacetylbromür darstellt, das ich bereits beschrieben habe. Es musste desshalb ein anderer Weg aufgesucht werden, auf dem man Bromsubstitute des Acetylchlorürs gewinnen könnte.

Wenn man in einer Retorte 3 Aeq. Monobromessigsäure mit 2 Aeq. Phosphortrichlorür in Reaction setzt und destillirt, so erhält man eine zwischen 133° und 135° siedende Flüssigkeit, die das Monobromacetylchlorür darstellt.

*Analyse.*

0,519 Substanz gaben 0,106 Wasser und 0,284 Kohlensäure.
0,190 Substanz gaben 0,397 Chlor- und Bromsilber.

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| C | 15,2 | 14,9 |
| H | 1,3 | 1,2 |
| Cl + Br | 73,3 | 72,7 |

Diese Verbindung stösst an der Luft einen dicken Dampf aus. Kurz nach der Bereitung ist sie farblos, nach einigem Stehen wird sie rosenroth.

Der Luft ausgesetzt entwickelt sie Chlorwasserstoff und bildet schöne Krystalle von Monobromessigsäure.

Mit Alkohol zusammengebracht veranlasst sie eine heftige Reaction, indem sich Salzsäure und eine bei 159° siedende Flüssigkeit von sehr irritirendem Geruch bildet.

*Monochloracetylbromür* $C_4H_2ClO_2,Br$. Dieser Körper ist mit dem vorhergehenden isomer und zeigt damit die grösste Aehnlichkeit. Sein Siedepunkt und alle seine physikalischen Eigenschaften sind dieselben, aber die chemischen Eigenschaften der beiden Substanzen sind sehr verschieden. So bildet der Luft ausgesetzt der eine Bromwasserstoff und Monochloressigsäure, der andere Chlorwasserstoff und Monobromessigsäure. Beide werden heftig durch Alkohol angegriffen, indem der eine in Bromwasserstoff und Mono-

[illegible] mit Monobromessigäther übergeht.

Die Darstellung des Monochloracetylbromürs geschieht in folgender Weise: In einer Retorte wurden zu einem Gemisch von 3 Aeq. Monochloressigsäure und 2 Aeq. rothem Phosphor durch eine spitz ausgezogene Röhre 6 Aeq. Brom zufliessen lassen. Es tritt heftige Reaction ein und bei der Destillation erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche der Analyse gemäss Monochloracetylbromür ist.

*Analyse.*

0,841 Substanz lieferten 0,465 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

0,825 Substanz lieferten 0,682 Chlor- und Bromsilber.

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| C | 15,2 | 15,0 |
| H | 1,3 | 1,4 |
| Cl + Br | 73,3 | 73,0 |

Ich bin mit der Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt.

---

## *Blondlot.* Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure.

Compt. rend. LVIII, 769.

Verf. hat im Mangan-Hyperoxyd ein Mittel gefunden, die in der Schwefelsäure enthaltene arsenige Säure in Arsensäure überzuführen, welche bei der Destillation als nicht flüchtig zurückbleibt. Er bringt die zu reinigende Säure in eine Porzellanschale, setzt per Kilo 4 bis 5 grm. grob gepulvertes Mangan-Hyprroxyd hinzu und erhitzt unter Umrühren mit einem Glasstab bis zum Sieden. Nach dem Erkalten bringt er die Säure mit dem überschüssigen Mangan-Hyperoxyd in eine Retorte und destillirt unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln. Er hat diese Methode nicht allein bei käuflicher arsenhaltiger Säure angewendet, sondern auch bei solcher, welcher er 1 Proc. arsenige Säure zugesetzt hatte. Obgleich er die Destillation mehrmals bis zur Trockne fortsetzte gelang es ihm doch nicht in verschiedenen Stadien der Destillation in dem Destillat mit Hülfe des Marsh'schen Apparats Arsen nachzuweisen.

*E. Reboul.* **Ueber einige nicht gesättigte Verbindungen, welche der Gruppe der gemischten Aether angehören.**

Compt. rend. LVIII, 1058.

Wenn man eine grössere Menge rohes Monobromamylen rectificirt, so geht die Hauptmasse unter 130° über und stellt só zu sagen reines Bromamylen dar. Bei fortgesetzter Destillation steigt das Thermometer rasch bis ungefähr 170°. Sammelt man den Theil, welcher von 170° bis 195° übergeht, und reinigt denselben durch 10 Minuten langes Kochen mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, scheidet dann wieder durch Zusatz von Wasser ab, trocknet und destillirt, so bekommt man ein bromhaltiges Oel von dem spec. Gew. 1,23 bei 19° und von dem Siedepunkt 177° bis 180°, dessen Zusammensetzung der Analyse gemäss durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$C_{14}H_{13}BrO_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_8Br \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

Dieses Product entsteht durch Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf die geringe Menge von Monobromamylenbromür, welches das zur Bereitung von Monobromamylen angewendete Amylenbromür begleitet.

Während das Amylenbromür BrH verliert und sich in Monobromamylen verwandelt, giebt ein Theil des Monobromamylenbromürs zuerst BrH und darauf Br ab, welches durch $C_4H_5O_2$ ersetzt wird, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

$$C_{10}H_9Br_3 - HBr \; C_{10}H_8Br_2.$$

Monobromamylenbromür.

$$C_{10}H_8Br_2 + \left.\begin{matrix} K \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_8Br \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + KBr.$$

Ich sage ein Theil, da mir directe Versuche mit Monobromamylenbromür gezeigt haben, dass eine gewisse Menge des letztern unter dem Einfluss von alkoholischer Kalilösung $Br_2$ verliert und in Monobromamylen übergeht ($C_{10}H_9Br_3 - Br_2 = C_{10}H_9Br$) eine Art von Reaction, wie ich sie schon für die Bromderivate des Aethylens und Acetylens angegeben habe. Ausserdem verliert auch ein sehr geringer Theil des Amylenbromürs $Br_2$ und geht in Amylen über, welches ich sammeln und in Bromür und nachher in Mono-

bromamylen überführen konnte. Dieses Amylen ist übrigens von einer kleinen Menge von Valerylen begleitet.

Die Verbindnng $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ scheint nach ihrer Bildungsweise ein Analoges des Monobromamyläthyläthers zu sein:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

mit dem Unterschied, dass das einatomige Radical $C_{10}H_{10}Br$ durch das dreiatomige Radical $C_{10}H_8Br$ ersetzt ist, welches die Rolle eines einatomigen Elements spielt. Wenn dem so ist, so muss es gelingen, $Br_2$ hinzuzuführen. Wenn man tropfenweise Brom in den abgekühlten Aether einträgt, so findet Entfärbung und Erwärmung statt, wie wenn man Brom mit einem Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n}$ verbindet und man erhält eine schwere Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

führt. Dieser Körper ist gesättigt und identisch oder isomer mit dem noch unbekannten Tribromamyläthyläther.

Beim Behandeln des Aethers $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bei 150° bis 160° verliert derselbe BrH und liefert einen nenen Aether von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

noch unvollständiger gesättigt als der frühere. Dieser stellt eine bewegliche Flüssigkeit dar, die leichter ist als Wasser, einen süssen aetherischen Geruch besitzt, ähnlich dem des Amyläthyläthers, bei 125°/130° siedet und sich unter Wärmeentwicklung mit conc. Wasserstoffsäuren, sowie mit Brom, ja sogar mit Jod verbindet.

Ich halte es für gut, zu bemerken, dass die Ausscheidung von BrH durch Kalihydrat die Isomerie der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ mit dem Bromhydrin des noch unbekannten Valerylenglycols $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_2$ zu beweisen scheint; die schönen Arbeiten von Wurtz haben in

der That dargethan, dass wenn das Brom der Bromhydrine durch alkoholische Kalilösung weggenommen wird, es durch $C_4H_5O_2$ ersetzt wird.

Diese Thatsachen schienen mir interessant genug, um sie mitzutheilen, weil sie deutlich zeigen, dass die nicht gesättigten Carbüre ihre Tendenz sich zu sättigen selbst in ziemlich complexen Sauerstoffverbindungen bewahren, wenn sie in diesen Verbindungen die Rolle eines Elements von geringerer Atomigkeit, als ihre eigene ist, spielen.

---

## *Dr. E. Mulder.* Ueber einige Verbindungen und Substitutionsproducte des Acetons.

J. pr. Chem. XCI, 472.

### I. Phosphorigsaurer Acetonbaryt.

Bei Einwirkung von Jod und Phosphor auf Aceton in der Wärme, Behandlung des nach vollendeter Einwirkung Zurückgebliebenen mit Wasser, Neutralisation der wässrigen Auflösung mit kohlensaurem Baryt, Eindampfung des Filtrats und Auskochung des Zurückgebliebenen mit Alkohol, erhielt Kane (Pogg Ann. XLIV, 487) einen farblosen Körper von dieser procentischen Zusammensetzung:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 20,4 | 19,49 |
| Wasserstoff | 4,0 | 3,65 |
| Baryt | 43,8 | 44,0 |

woraus er die Formel $C_3H_6B_4PO_2$ ($C = 12$, $P = 31$) berechnete. Zur Bereitung dieses Körpers löste Verf. 10 Gewichtsth. Jod auf in 15 Gewichtsth. Alkohol und fügte hinzu 2 Gewichtsth. Phosphor. Diese Mischung wurde einige Tage in einer Retorte auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich nach der Abkühlung eine consistente Masse bildete, und weiter nach der eben genannten Methode von Kane behandelt. Verf. fand für die procentische Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 18,68 |
| Wasserstoff | 3,87 |

Dieser Körper ist jedoch nicht chemisch rein, er ist nur zum Theil auflöslich in Wasser, indem er noch etwas Jod enthält. Um

diesen Körper so rein als möglich zu erhalten, wurde die durch Einwirkung von Jod, Aceton und Phosphor erhaltene Mischung mit Wasser digerirt, die Auflösung filtrirt, das Filtrat mit Quecksilber geschüttelt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Nach Filtration wurde die Auflösung mit Alkohol gefällt, das Präcipitat nach dem Abfiltriren aufgelöst in Wasser, nochmals präcipitirt mit Alkohol und dieses wiederholt, bis die wässrige Auflösung mit Salpetersäure und Amylum keine Reaction mehr gab auf Jod. Diese Auflösung würde dann mit Alkohol präcipitirt und das Präcipitat im Vacuum getrocknet Auf diesem Wege erhält man einen farblosen amorphen Körper. Er ist vollkommen auflöslich in Wasser, unauflöslich in Alkohol. Aus der wässrigen Auflösung wird er mit Alkohol gelatinös gefällt, in Wasser ist er leicht auflöslich. Beim Erhitzen entwickelt er einen starken Geruch nach Phosphorwasserstoff. Er ist brennbar und hinterlässt beim Verbrennen phosphorsauren Baryt. Bei 100° C. getrocknet in einem Strom von trockner Luft, fand Verf. für die procentische Zusammensetzung:

| | | $C_3H_6BaPO_3$. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 18,89 | 18,99 |
| Wasserstoff | 3,62 | 3,16 |
| Baryt | 39,41 | 40,3 |

Bei dieser Reinigungsmethode erhält man von einem halben Liter reinen Acetons kaum soviel als nöthig ist für eine Elementaranalyse, und doch bleibt immer etwas von einem Jodsubstitutionsproducte im Körper zurück. Aus dem Mitgetheilten folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass dieser Körper phosphorigsaurer Acetonbaryt ist:

$$2.C_3H_6BaPO_3 = P_2O_3 + 2.C_3H_6O + Ba_2O.$$

Die wässrige Auflösung dieses Salzes wird durch in Wasser auflösliche kohlensaure und schwefelsaure Salze gefällt. Kohlensaures Natron giebt ein Präcipitat von kohlensaurem Baryt, indem die Auflösung phosphorigsaures Acetonnatron enthält, das bei Eindampfung der Auflösung zurückbleibt als ein farbloser, amorpher, in Alkohol ziemlich auflösbarer Körper. Auf ähnliche Weise erhält man das Kaliumsalz. Statt kohlensaures Natron und Kali kann man auch schwefelsaures Natron und Kali anwenden, in wel-

chem Falle man ein Präcipitat erhält von schwefelsaurem Baryt. Das Kupfersalz entsteht bei Präcipitirung von phosphorigsaurem Acetonbaryt mit schwefelsaurem Kupfer. Setzt man zur Auflösung des Barymsalzes etwas Alkohol, jedoch nicht so viel, dass ein Präcipitat entsteht, und Kieselfluorwasserstoffsäure, so bildet sich ein Präcipitat von Kieselfluorbaryum. Bei Eindampfung des Filtrats wird man wahrscheinlich phosphorigsaures Aceton erhalten. Die geringe Quantität, über welche Verf. zu verfügen hatte, veranlasste ihn, diese Untersuchung vorläufig nicht weiter fortzusetzen.

## II. Verhalten des Acetons gegen einige Säuren.

Bei Einwirkung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure auf Aceton entstehen viele Producte, aber keine Verbindung von Aceton mit Schwefelsäure. Dies ist auch der Fall bei Einwirkung von wasserfreier, glasartiger und gewöhnlicher Phosphorsäure auf Aceton, sei es, dass die Körper bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmung auf Aceton einwirken.

## III. Verhalten des Acetons zu gasförmigem Phosphorwasserstoff.

Das Aceton nimmt fast drei Mal sein Volumen an gasförmigem Phosphorwasserstoff auf. Die Auflösung wurde in einer mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen gläsernen Röhre während einiger Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Unter diesen Umständen verbinden die beiden Körper sich nicht miteinander.

## IV. Brom und Aceton.

*1) Einfach-Bromaceton*, $C_3H_5BrO$.

Fügt man Brem zu Aceton in solcher Menge, dass sie nicht hinreicht, um damit Einfach-Bromaceton zu bilden, setzt dann Wasser zur Flüssigkeit, wäscht das Oel, welches sich abscheidet, mit Wasser, und filtrirt dasselbe mehrmals durch Papier zur Reinigung von etwas darin enthaltenem Wasser, so bekommt man einen farblosen flüssigen Körper, welcher bald zersetzt wird. Zwei Mal so schnell als möglich bereitet und gereinigt gab er mir in 100 Gewichtsth. an Brom 54,5 bis 53,3 p.C. (die Formel $C_3H_5BrO$ fordert 58 p.C.).

### Vierfach-Bromaceton.

Durch Zusatz von Brom zu Aceton unter Erwärmung erhielt Verf. eine geringe Quantität eines krystallisirten Körpers, welchen er anfänglich für Paraceton hielt; bei der Analyse aber zeigte sich, dass es Brom enthält und ein Hydrat von Vierfach-Bromaceton. In grosser Quantität erhielt Verf. diesen Körper, indem er zu 1 Gewichtsth. Aceton, das mit einer Frostmischung umgeben war, allmälig 10 Gewichtsth. Brom fügte, die Masse nach Einwirkung zwei Tage sich selbst überliess, darnach mit Wasser wusch, in verdünntem Alkohol auflöste, Wasser hinzufügte und die von den Krystallen des Fünffach- und Vierfach-Bromacetons getrennte Flüssigkeit während einiger Zeit sich selbst überliess, wobei sich prismatische und tafelförmige Krystalle, frei von Fünffach-Bromaceton absetzten. Diese Krystalle wurden mit Filtrirpapier so viel wie möglich gereinigt. Verf. fand für die procentische Zusammensetzung:

| | | $C_3H_2Br_4O + 4aq.$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 7,93 | 8,07 |
| Wasserstoff | 2,39 | 2,24 |
| Brom | 71,46 | 71,74 |

Dieser Körper ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, auflöslicher als Fünffach-Bromaceton in verdünntem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 42° — 43°. Bei starker Erhitzung giebt er Krystallwasser (unter 100°), und es bleibt ein flüssiger Körper zurück, der nicht wieder fest wird, bei höherer Temperatur wird auch Brom frei. Vierfach-Bromaceton ist nicht sublimirbar, bei Erwärmung giebt es aber pulverisirt und bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt ein Sublimat von einem farblosen, in langen Nadeln krystallisirenden Körper. Es ist nicht möglich, Vierfach-Bromaceton einige Tage ohne Entstehung dieses Körpers zu bewahren. Vierfach-Bromaceton wird zersetzt bei Vermengung mit Kalkhydrat, von Kali, worin es auflöslich ist, von Ammoniak und Schwefelammonium, wobei es, wie mit Kali, eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit giebt. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei Erwärmung zersetzt von Schwefelsäure, so auch von Salpetersäure. Merkwürdigerweise ist es auffallend auflöslich in rother rauchender Salpetersäure, woraus es durch

*Lothar Meyer.* **Gasometrische Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.**

J. pr. Chem. XCI, 496.

Die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern durch Füllung und Wägung wird unbequem und unsicher, wenn es sich um relativ geringe Mengen derselben handelt. Verf. hat daher bei der Analyse der Thermen zu Landeck in der Grafschaft Glatz, die er im Auftrage der dortigen Badedirection ausführte, ein Verfahren angewandt, bei welchem die Kohlensäure in Gasform gemessen wurde. Dasselbe ersetzte zugleich die Bunsen'sche Methode zur Gewinnung der vom Wasser absorbirten Gase.

Prof. Ludwig in Wien hat auf das Princip der Toricelli'schen Lehre die Construction eines Apparates gegründet, durch welchen sich die Gase aus thierischen Flüssigkeiten vollständig und sicher gewinnen lassen.[1] Eine Modification dieses Apparates, die Verf für das Laboratorium des Breslauer physiologischen Instituts hat anfertigen lassen, ist von Dr. Nawrocki beschrieben und abgebildet worden.[2] Das Spiel dieses Apparates besteht in folgendem:

Aus einem etwa 700 C.C. fassenden Glasgefässe fliesst durch ein langes Rohr Quecksilber aus, wodurch im Gefässe ein Vacuum entsteht, mit dem alsdann die zu evacuirende Flüssigkeit in Verbindung gesetzt wird. Die ausgetretenen Gase werden durch wieder einfliessendes Quecksilber aus dem als Vacuum dienenden Gefässe in die Sammelröhre hinübergetrieben. Dieses abwechselnde Evacuiren und Comprimiren wird so oft wiederholt, als die Flüssigkeit noch Gase abgiebt.

Diesen Apparat hat Verf. sehr zweckmässig befunden zur Bestimmung der Quellengase. Man umgeht durch Benutzung desselben das Auskochen des Wassers an der Quelle selbst, und ebenso, da man in derselben Portion Wasser mit den freien Gasen auch

1) Setschenow, Wiener Sitz.-Ber. XXXVI, 293; Schöffer ibid. Bd. XLI, 589.

2) Heidenhain, Studien des physiolog. Institutes zu Breslau H. II. Leipzig 1863. 144 und Fresenius, Zeitschr. II, 120.

die gebundene Kohlensäure bestimmt, die ebenfalls an der Quelle vorzunehmende Fällung derselben. Die Einrichtung des Apparates erlaubt ausserdem, die Vollständigkeit des Vacuums zu prüfen, bevor man mit demselben das Wasser in offene Verbindung bringt.

Zum Auffangen des Wassers benutzte Verf. gewöhnliche runde Vorlagekolben von etwa 1 Liter Inhalt, mit zu 1 Centim. Weite ausgezogenem Halse, wie sie zur Bunsen'schen Auskochung dienen. Da aber dieselben mit dem Wasser ins Laboratorium transportirt werden müssen, ist auf sicheren Verschluss besondere Sorgfalt zu verwenden. Man erlangt denselben durch Kautschukschläuche von mindestens 5 Mm. Wandstärke, welche durch Natron oder Schwefelammonium von Schwefel gereinigt und dann auf dem Wasserbade mit Fett imprägnirt worden sind. Das oberflächlich anhängende Fett wäscht man mit Alkohol ab, spült diesen mit Wasser fort und trocknet die Schläuche. Bevor man den Schlauch über den Kolbenhals schiebt, bestreicht man diesen mit einer heiss zusammengeschmolzenen Mischung von Fett und rohem Kautschuk und umwickelt hierauf den Schlauch mit feinem weichem Eisendraht. Nachdem der Kolben in die Quelle eingesenkt und eine hinreichende Wassermenge hindurch gezogen, verschliesst man den Schlauch unter Wasser mit einer Klemme, schiebt in sein offenes Ende einen ebenfalls mit kautschukhaltigem Fett bestrichenen dicken Glasstab, welcher gleichfalls mit Draht fest umwickelt wird In dieser Art kann man das Wasser Tage und selbst Wochen lang aufbewahren, ohne einen Verlust an Gas zu erleiden.

Um die Gase zu gewinnen, ersetzt man den in den Kautschukschlauch eingeschobenen Glasstab durch eine etwa 10 Centim. lange Kugelröhre von 25—30 C.C. Inhalt, welche mit ihrem andern Ende an den dazu bestimmten Fortsatz des als Vacuum dienenden Gefässes durch eine zweite dickwandige Kautschukröhre befestigt wird. Die Kugelröhre dient zur Aufnahme eines Theiles des durch Erwärmung ausgedehnten Wassers sowie der später zur Austreibung der Kohlensäure zuzusetzenden Säure.

Nachdem im Apparat das Vacuum erzeugt und auf seine Vollständigkeit geprüft worden, löst man die Klemme, worauf sich sofort ein grosser Theil der absorbirten Gase rasch und lebhaft

von oxalsaurem Kali. Im Gegentheil beobachtete Verf. eine Gasentwicklung, welcher Cahours nicht erwähnt. Es fand sich, dass das entwickelte Gas Kohlenoxyd ist. Das Freiwerden von Kohlenoxyd macht es sehr wahrscheinlich, dass anfänglich Oxalsäure gebildet wird, welche dann von Wasserstoff in *statu nascenti* reducirt wird zu Kohlenoxyd:

$$C_3HBr_5O + 3.H_2O = C_2H_2O_4 + CHBr_3 + 2.BrH + 2.H$$

Fünffach-Bromaceton.

und

$$C_2H_2O_4 + 2H = 2.CO + 2.H_2O.$$

Nach dem Mitgetheilten wird es sehr wahrscheinlich, dass das Bromoxaform von Cahours Fünffachbromaceton ist. Dazu kommt, dass Cahours selbst bei Einwirkung von Brom auf citronensaures Kali einen flüssigen Körper bekommen hat von derselben Zusammensetzung wie Dreifachbromaceton, indem übrigens aus Citronensäure bei trockner Destillation Aceton erlangt wird.

## V. Umsetzung von Aceton in Oxalsäure.

Zu 30 C.C. rother rauchender Salpetersäure, welche sich in einem langen und weiten gläsernen Rohre befindet, werden allmälig tropfenweise 20 C.C. Aceton gefügt. Es findet eine sehr starke Einwirkung statt. Man bemerkt hier dasselbe Phänomen wie bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Aceton, im Anfange nämlich ist die Einwirkung kaum merkbar, sie wird aber nach Verlauf einiger Zeit desto stärker. Lässt man die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung einige Stunden in Ruhe, so setzt sich allmälig eine grosse Quantität farbloser Krystalle ab, welche bei näherer Untersuchung sich als Oxalsäure ausweisen.

Den Kohlenstoffgehalt des Bleisalzes fand Verf. zu 8,2 p.C., während die Formel $C_2Pb_2O_4$(C = 12) 8,1 p.C. fordert.

Die Umsetzung des Acetons in Oxalsäure lässt sich also ausdrücken:

$$C_3H_6O + 7.O = C_2O_4H_2 + CO_2 + 2.H_2O.$$

Betrachtet man das Aceton als $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$, durch welche Constitutionsformel sich die auf Aceton bezüglichen Thatsachen sehr gut

ausdrücken lassen, so ist es wahrscheinlich, dass der Kohlenstoff von $CH_3$ zu Kohlensäure oxydirt, und $C_2H_3O$ in Oxalsäure umgesetzt wird. Vergebens aber suchte Verf. Essigsäurehydrat, oder geschmolzenes essigsaures Blei durch rothe rauchende Salpetersäure in Oxalsäure umzusetzen. Auch wurde Essigsäure nicht umgesetzt in Oxalsäure beim Durchleiten von Dämpfen der Essigsäure und Untersalpetersäure durch ein U förmiges Rohr, welches erwärmt wurde bis zur Temperatur von ungefähr 150° C.

## VI. Acetonroth.

Fügt man zu 30 C.C. Aceton in einer Schaale allmälig 10 C.C. rothe rauchende Salpetersäure, so findet im Anfange wenig Einwirkung statt, es wird aber die Einwirkung nach Verlauf einiger Zeit sehr stark. Diese starke Einwirkung lässt man einige Augenblicke fortdauern, und fügt dann eine grosse Quantität Wasser zur Masse, wobei sich ein ölförmiger Körper absetzt, schwerer als Wasser. Dieser Körper ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Von Schwefelwasserstoffwasser wird er theilweise zersetzt, und theilweise auflöslich gemacht, dagegen wird er von Schwefelammonium leicht zersetzt und auflöslich gemacht. Er scheint wenig beständig und schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zersetzt zu werden. Dieser Körper ist jedoch wahrscheinlich nicht chemisch rein. Wird dieser Körper nach theilweiser Reinigung mit Wasser in einer verdünnten Auflösung von Schwefelammonium aufgelöst, die Auflösung eingedampft, nach Eindampfung mit Alkohol behandelt, das Zurückgebliebene in verdünntem Alkohol aufgelöst, filtrirt (zur Abscheidung von Schwefel) und eingedampft, so erhält man einen amorphen, braun gefärbten, Stickstoff enthaltenden, nicht sublimirbaren Körper. Dieser Körper ist auflöslich in Wasser, wenig auflöslich in Alkohol, mit dunkelrother Farbe, sehr auflöslich in Salzsäure und Schwefelsäure. Die rothe Auflösung in Salzsäure wird vollkommen entfärbt bei Hinzusetzung von etwas Zink, die Farbe jedoch weder beim Schütteln mit Luft, noch bei Zusatz von Salpetersäure regenerirt.

Wasser gefällt wird, während ein Uebermass von Wasser es wieder auflöst.

3) *Fünffach-Bromaceton*, $C_3HBr_5O$.

Fügt man Brom in kleinen Antheilen zu Aceton und zwar auf 1 Gewichtsth. Aceton fast 12 Gewichtsth. Brom, so bekommt man eine dunkelroth gefärbte syrupartige Masse. Thut man diese in Alkohol und fügt zur Auflösung etwas Wasser, so entsteht eine Trübung, welche bald verschwindet, indem sich ein ölförmiger Körper abscheidet. Decantirt man jetzt die klare rothgefärbte Flüssigkeit, so wird sie bald farblos, während sich eine grosse Quantität farbloser nadelförmiger Krystalle absetzt. Diese Krystalle wurden gereinigt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, oder Behandlung unter Erwärmung auf dem Wasserbade mit rother rauchender Salpetersäure, Reinigung der Masse mit Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Verf. fand für die procentische Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | $C_3HBr_5O$. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 8,26 | 7,97 | 7,94 |
| Wasserstoff | 0,29 | 0,33 | 0,22 |
| Brom | 88,55 | — | 88,29 |

Dieser Körper ist also Fünffach-Bromaceton. Die zweite Kohlenstoffbestimmung wurde mit Krystallen ausgeführt, die durch rothe rauchende Salpetersäure gereinigt waren, welche zur Reinigung sehr bequem ist. Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist nach beiden Reinigungen ungefähr 75°. Der Erstarrungspunkt differirt sehr. Bisweilen bleibt der Körper flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, um dann auf einmal fest zu werden. Fünffach-Bromaceton ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, ein wenig auflöslich in rother rauchender Salpetersäure. Bei starker Erhitzung entwickelt sich BrH und Brom. Die alkoholische Auflösung besitzt eine stark saure Reaction. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure nicht darauf ein; beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelt sich Brom und schweflige Säure.

*4) Ueber die Identität von Bromoxaform und Fünffach-Bromaceton*[1]*; nähere Angabe der Eigenschaften des Fünffach-Bromacetons.*

Bei Vergleichung der Eigenschaften des Fünffach-Bromacetons mit denen des Bromoxaforms, welches Cahours[2]) bei Einwirkung von Brom auf citronensaures Kalium erhalten hat, hat sich Verf. überzeugt, dass beide ein und derselbe Körper sind. Cahours gab für die Formel dieses Körpers $C_8HBr_5O_2$($C = 12$), während die Formel des Fünffachbromacetons ist: $C_3HBr_5O$. Der Körper wurde von Cahours durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Nach meiner Erfahrung jedoch ist $C_3HBr_5O$ allein nur durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol ziemlich rein zu bekommen, und sehr rein bei Behandlung anfänglich mit rother rauchender Salpetersäure. Verf. glaubt auch gefunden zu haben, dass absoluter Alkohol u. f. Fünffachbromaceton unter Erwärmung einigermassen zersetzend einwirkt. Fünffachbromaceton und Bromoxaform krystallisiren beide in nadelförmigen, seideglänzenden Krystallen, sie sind beide unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Cahours giebt für den Schmelzpunkt 74—75°, während Verf. den des Fünffachbromacetons ungefähr zu 75° fand. Beide Körper werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt von Schwefelsäure und Salpetersäure, und sind auflöslich in concentrirtem Kali. Es bestehen jedoch zwei Verschiedenheiten zwischen beiden Körpern. Bei der trocknen Destillation von Bromoxaform erhielt Cahours farblose Nadeln, indem zugleich Brom frei wurde; Verf. konnte jedoch diese Nadeln nicht erhalten. Es scheint, dass der Körper von Cahours einen flüchtigen Nebenbestandtheil enthielt. Eine zweite Verschiedenheit findet sich in dem Verhalten des Kalis zu beiden Körpern. Nach Cahours wird sein Bromoxaform beim Erwärmen mit Kali zersetzt in Bromkalium, Bromoform und oxalsaures Kali. Bei Erhitzung von Fünffachbromaceton mit Kali erhielt Verf. ebenfalls Bromkalium und Bromoform, aber weder mit concentrirter noch mit verdünnter Kalilauge eine Spur

1) J. pr. Chem. XXXVI, 442 u. XLI, 66.

2) Ann. de Chim. et de Phys. Sér. 3, Tom. XIX, 490.

entwickelt. Nachdem die Entwicklung gering geworden, lässt man das Wasser in den Kolben zurückfliessen, sperrt denselben ab, comprimirt die so vom Wasser getrennten Gase und treibt sie in die Sammelröhre. Dieselbe Operation wiederholt man, indem man den Kolben auf dem Wasserbade mehr und mehr erwärmt. Werden keine Gase mehr gewonnen, so entfernt man die Sammelröhre und treibt mittelst des äusseren Luftdruckes in der a. a. O. angegebenen Weise luftfreie Weinsäurelösung in das Vacuum, worauf die gebundene Kohlensäure durch neues Evacuiren gewonnen wird.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu zeigen, giebt Verf. die Resultate, welche er bei der Analyse der Landecker Quellen erhielt. Zwischen der ersten und zweiten Auskochung jeder der Quellen liess er absichtlich einige Wochen verstreichen. Trotz der so langen Aufbewahrung des Wassers wurden sehr wenig von einander abweichende Zahlen erhalten. Demnach dürfte die oben ausgesprochene Behauptung gerechtfertigt erscheinen; dass der angegebene Verschluss seinen Zweck erfülle.

Nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Die Volume der Gase sind in C.C., gemessen bei 0° und 0,760 Mm. angegeben.

| Namen der Quelle. | angewandt, Wasser. | durch Evacuiren Stickst | durch Evacuiren Kohlensäure. | d. Säure Kohlensäure | gesammte Kohlensäure. |
|---|---|---|---|---|---|
| | C.C. | C.C. | C.C. | C.C. | C.C. |
| Georgenquelle | 1062 | 19,86 | 0,39 | 18,59 | 18,98 |
| „ | 877 | 16,67 | 0,76 | 15,53 | 16,29 |
| Marienquelle | 1095 | 18,86 | 0,31 | 19,12 | 19,43 |
| „ | 979 | 17,82 | 0,44 | 16,96 | 17,40 |
| Wiesenquelle | 870 | 17,07 | 0,25 | 15,28 | 15,53 |
| Mariannenquelle | 690 | —[1] | 0,18 | 13,13 | 13,31 |
| „ | 891 | 17,03 | 0,98 | 16,09 | 17,07 |

Auf ein Liter Wasser berechnet, ergiebt sich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Georgenquelle | 18,69 | 0,37 | 17,50 | 17,87 |
| „ | 19,01 | 0,87 | 17,72 | 18,59 |
| Marienquelle | 17,22 | 0,28 | 17,46 | 17,74 |
| „ | 18,66 | 0,45 | 17,02 | 17,47 |
| Wiesenquelle | 19,61 | 0,29 | 17,56 | 17,85 |
| Mariannenquelle | —[1] | 0,26 | 19,04 | 19,30 |
| „ | 19,34 | 1,11 | 18,06 | 19,17 |

1) Von dem evacuirten Gase ging ein geringer Theil verloren, statt in die Sammelröhre einzutreten; es wurden daher nur 12,16 C.C. (auf 1 Liter also 17,63 C.C.) Stickstoff erhalten. Auf die relativ geringe Menge Kohlensäure hat dieser Verlust keinen bemerkbaren Einfluss.

Es ist auf den ersten Blick auffallend, dass die durch Evacuiren allein, ohne Säurezusatz gewonnene Kohlensäure nicht unerheblich grösseren Schwankungen unterliegt als die Gesammtmenge der Kohlensäure. Diess tritt namentlich in den für die Mariannenquelle erhaltenen Zahlen hervor. Der Grund liegt darin, dass die ohne Säure erhaltene Menge nicht eigentlich absorbirt, sondern ebenfalls gebunden, als Bicarbonat, in dem untersuchten Wasser enthalten ist, das Bicarbonat aber je nach dem Grade des Erhitzens und der Dauer des Evacuirens etwas verschiedene Quantitäten der Säure abgiebt. In der That enthält das Landecker Wasser keine freie Kohlensäure. Das frei aufsteigende Gas der Quellen ist, nach des Verf. wie nach älteren, ihm privatim mitgetheilten Analysen von Prof. Landolt, reines Stickgas. Wäre absorbirte Kohlensäure vorhanden, so würde das frei aufsteigende Gas ebenfalls einen, wenn auch geringen Kohlensäuregehalt zeigen. Ausserdem ergab die Analyse der fixen Bestandtheile, dass das nicht an Chlor oder Schwefelsäure gebundene Natron der Quellen fast doppelt so viel beträgt, als die vorhandene Kohlensäure zu Bicarbonat binden würde. Das Wasser enthält neben kohlensaurem auch kieselsaures Natron und freie Kieselsäure.

Für die Anwendung des Evacuationsapparates schien es von Wichtigkeit, das Verhalten einer reinen Lösung von Bicarbonat in demselben zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden 0,7875 Grm. chemisch reinen schwach geglühten kohlensauren Natrons zu 100 C.C. gelöst, mit Kohlensäure gesättigt, von dieser Lösung 10 C.C. in einen der oben erwähnten 870 C.C. fassenden Kolben gebracht und dieser mit lufthaltigem destillirten Wasser gefüllt. Aus dieser Mischung wurden durch Evacuiren allein 13,53 C.C. Luft und 14,46 C.C. Kohlensäure, und nach Säurezusatz noch 30,4 C.C. Kohlensäure erhalten. Das angewandte Salz enthielt als einfaches Carbonat 16,61 C.C., als saures Salz 33,22 C.C. Kohlensäure. Durch das Evacuiren, das durch Erhitzen unterstützt und so lange fortgesetzt wurde, als noch irgend bemerkbare Gasmengen gewonnen wurden, hatte also das Bicarbonat kaum den zehnten Theil seiner Kohlensäure verloren. Eine so verdünnte Lösung dieses Salzes wird also auch durch die angewandte ausserordentlich kräftig wir-

kende Evacuationsvorrichtung nur schwierig zerlegt. In dem noch weniger des Salzes enthaltenden Mineralwasser war die Abgabe von Kohlensäure noch geringer.

Die concentrirte Lösung des Bicarbonats giebt bekanntlich im Vacuum sowie beim Kochen allmälig so viel Kohlensäure ab, dass zuletzt einfach kohlensaures Salz bleibt.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens dürfte darin ihren Grund haben, dass zur Bildung des an Säure ärmeren Salzes das Zusammentreffen von zwei Molekülen des Bicarbonats erforderlich ist:

$$NaHCO_3 + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2,$$

und dass dieses Zusammentreffen in der verdünnteren Lösung nothwendig viel seltener ist, als in der concentrirteren. —

Enthält das zu untersuchende Mineralwasser, wie das Landecker, freien und gebundenen Schwefelwasserstoff, so wird dieser zwar auch abgeschieden, lässt sich indessen nicht quantitativ bestimmen, da immer ein Theil desselben während der Operation vom Quecksilber zerstört wird.

---

## Vorläufige Notiz über einen rothen Körper, der sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloressigäther als Nebenproduct bildet.

Von *Hugo Müller*.

(Eingesandt am 15. Juni 1864.)

In der vor einiger Zeit veröffentlichten Notiz über die künstliche Darstellung der Malon- und Bernsteinsäure (s. d. Z. 146) habe ich schon erwähnt, dass bei der Einwirkung des Chloressigäthers auf Cyankalium gewöhnlich eine braunrothe oder auch karmoisinrothe Lösung resultirt. In der Zwischenzeit habe ich die Beobachtung gemacht, dass diese rothe Färbung durch die Gegenwart einer wohlcharakterisirten Substanz bedingt wird, welche sich in geringer Menge als Nebenproduct bildet und eine auffallende Aehnlichkeit mit den Salzen des Rosanilins hat. Dieser Körper krystallisirt sehr leicht und bildet prismatische Krystallaggregate von der Farbe des Murexids. Die Krystalle sind mit rother Farbe

durchsichtig und zeigen blauen und grünen Metallglanz auf den Flächen. In Wasser sind die Krystalle mit dunkelrother Farbe löslich, die von der der Rosanilinsalze nicht zu unterscheiden und ebenso intensiv ist. In Alkohol sind dieselben ebenfalls löslich, nicht aber in Aether, Chloroform oder Benzol.

Verdünnte Säuren oder Alkalien verändern die rothe Farbe nicht. Concentrirte Säuren und Alkalien machen sie verschwinden ohne sie zu zerstören, indem Zusatz von Wasser die Farbe wieder zum Vorschein bringt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit gelber Farbe, die Lösung lässt sich mit Wasser verdünnen ohne roth zu werden, aber Zusatz von Ammoniak bringt die rothe Farbe wieder hervor.

Ich bin noch damit beschäftigt, die Umstände der Bildung dieses Körpers zu untersuchen und werde die ausführlichere Untersuchung aufnehmen, sobald es mir gelingt, grössere Mengen desselben zu erhalten.

Prof. *Boettger*. **Ueber die Reduction der Platindoppelverbindungen des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums auf nassem Wege.**

J. pr. Chem. XCI. 251.

Ueber die Reduction der genannten Doppelsalze auf *nassem Wege* hat Verf. Beobachtungen gemacht, die ihn in diesem Augenblicke noch beschäftigen. Wenn man ein Gemisch dieser Doppelverbindungen in der gehörigen Menge Wasser in der *Siedhitze anhaltend*, d. h. etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so kann man schliesslich *nahezu* alles Platin daraus als Sulfid abscheiden, während in der Flüssigkeit die entsprechenden Chloride, die mit dem Platin verbunden waren, enthalten sind. Indessen hat er, wie lange er auch mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fortfahren mochte, doch stets in dem gehörig ausgesüssten Schwefelplatin spectralanalytisch noch immer eine starke Reaction auf Cäsium erkannt; er fragt desshalb: sollte es denn etwa ein Schwefelplatin-Schwefelcäsium geben, was unlöslich wäre? Er sagt dann weiter das hat keine Wahrscheinlichkeit für sich,

vielleicht, dass es nicht möglich ist, in einer noch so grossen Menge siedenden Wassers und bei noch so langem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das ursprüngliche Platindoppelsalz ganz in Lösung zu bringen. Unterbricht man das Einleiten von Schwefelwasserstoff nach einigen Minuten oder überhaupt, bis man etwa annehmen kann, dass die Hälfte Platin als Sulfid abgeschieden, und filtrirt dann die darüber stehende (wie Nitroprussidnatriumlösung aussehende) braungelb-röthlich gefärbte Flüssigkeit ab und dampft sie etwas ein, so gewinnt man im günstigsten Falle, bei ursprünglicher Anwendung von reinem Kaliumplatinchlorid, das Magnus'sche, in vierseitigen Prismen leicht anschiessende *Kaliumplatinchlorür*. Von ganz gleicher Krystallform und Farbe wie dieses ist das eben so dargestellte *Cäsiumplatinchlorür* und *Rubidiumplatinchlorür*.

---

## Ueber das Vorkommen von Capronsäure in den Blüthen von Satyrium hircinum.

(J. pr. Chem. XCI, 507.)

Chautard (Compt. rend. LVIII, 689) erhielt bei Destillation von 25 bis 30 Kilogrm. des stark bockähnlich riechenden *Satyrium hircinum* ein saures Destillat, das nach Sättigung mit Kali und Zersetzen des Kalisalzes mit Schwefelsäure ausser Buttersäure und Baldriansäure Capronsäure lieferte. Letztere Säure ist in überwiegender Menge vorhanden und wurde durch Analyse des Silbersalzes nachgewiesen.

Bei Behandlung des Barytsalzes mit Alkohol, in welchem sich der capronsaure Baryt nicht löst, erhielt der Verf. eine kleine Menge eines Salzes, welches caprylsaurer Baryt zu sein schien, oder in welchem diese Verbindung doch wenigstens vorwiegt.

Der Verf. destillirte auch die sehr stark nach Wanzen riechende Blüthe von *Orchis coriophora* (Lin.) und erhielt gleichfalls ein saures Destillat, konnte aber wegen unzureichender Ausbeute die darin vorhandenen Säuren nicht nachweisen.

## Ueber den tertiären Pseudobutylalkohol (den trimethylirten Methylalkohol).

Von *A. Butlerow.*

Eingesandt am 22. Juni 1864.

Meine vor einiger Zeit veröffentlichten Versuche haben gezeigt, dass bei der Reaction zwischen Chlorkohlenoxyd und Zinkmethyl ein krystallisirtes Product entsteht, welches durch Wasser zersetzt wird, und dabei eine Flüssigkeit alkoholischer Natur liefert. Der eigentliche Verlauf der Metamorphosen und die wahre Natur der Krystalle so wie auch der flüssigen Substanz blieben aber damals vor der Hand unbestimmt. Um diess Alles aufzuklären unternahm ich eine Reihe neuer Versuche, die mich auch wirklich zum gewünschten Ziele führten. Diese Versuche, deren Ergebnisse ich im Nachfolgenden mittheile, haben dargethan, dass die benannte Flüssigkeit nicht wie ich früher annehmen zu müssen glaubte, ein Gemisch von zwei Alkoholen $C_3H_8O$ und $C_4H_{10}O$, sondern der tertiäre Pseudobutylalkohol (trimethylirter Methylalkohol) ist, dessen Existenz schon von Kolbe vorausgesagt wurde.

In der Ueberzeugung, dass bei der Reaction zwischen Phosgen- und Zinkmethyl der Theorie gemäss entweder Aceton oder Chloracetyl gebildet werden müsse, schritt ich zunächst zum Studium der Einwirkung des Zinkmethyls auf diese zwei Substanzen. Da nach den Versuchen von Pebal und Freund, bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl Aceton gebildet wird, so lag der Gedanke nicht weit, dass diese letztere Substanz mit Zinkmethyl die fragliche alkoholische Flüssigkeit bilden könne. Der Versuch hat indessen gezeigt, dass dem nicht so sei; bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Zinkmethyl auf Aceton langsam, beim Erwärmen rasch ein; es entstehen dabei eine weisse durchscheinende, amorphe Masse — wahrscheinlich Zinkoxydhydrat — und

eine ölförmige ziemlich stark und unangenehm riechende Substanz, die ein Kohlenwasserstoff zu sein scheint. Demnach ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction hier nur in dem Entziehen der Elemente von Wasser aus dem Aceton besteht. — Da die Bildung der alkoholischen Substanz aus dem Aceton nicht gelang, so wollte ich nicht unterlassen den Versuch von Pebal und Freund in etwas abgeänderter Weise zu wiederholen. Ich liess namentlich Chloracetyl, nicht wie die genannten Chemiker auf eine ätherische Lösung von Zinkmethyl, sondern auf reines Zinkmethyl einwirken. Die Reaction war äusserst heftig und nachdem die gebildete braunrothe dickliche Flüssigkeit mit Wasser bearbeitet worden war, destillirte ich den flüchtigeren Theil der wässrigen Lösung ab. Durch Potasche liess sich aus dem Destillat eine ätherische Flüssigkeit absondern, welche den bekannten Geruch und den Kochpunkt von Aceton zeigte. Mit einer concentrirten Auflösung von saurem schwefligsauren Natron lieferte dieselbe, unter bedeutender Wärmeentwicklung, die charakteristischen Schuppen der Acetonverbindung. Dieser Versuch bestätigte also vollkommen die Angabe von Pebal und Freund. — Um die Heftigkeit der Reaction zwischen Chloracetyl und Zinkmethyl zu mässigen und wo möglich der Reaction eine andere Richtung zu geben, liess ich nun weiter beide Substanzen in Dampfform auf einander einwirken, indem ich, in einen mit Kohlensäure gefüllten und etwas Zinkmetkyl enthaltenden Ballon, ein Probirröhrchen mit Chloracetyl brachte. Nach einigen Tagen waren die Wände des Ballons mit einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallisation überzogen, die sehr unbedeutende Quantität der Krystalle vermehrte sich aber später nicht weiter, es wurde dagegen im Probirröhrchen die obenerwähnte dickliche braunrothe Masse gebildet. Nachdem ich den nämlichen Versuch unter mannichfaltig abgeänderten Bedingungen wiederholt hatte, gelang es mir etwas von der krystallisirten Verbindung zu erhalten. Diese letztere zeigte die Eigenschaften der in der Reaction des Zinkmethyls auf Phosgen entstehenden Krystalle; mit Wasser bearbeitet entwickelte dieselbe Gas, schied Zinkoxyd ab und lieferte einige Tropfen der bekannten alkoholischen, beim Abkühlen erstarrenden Flüssigkeit.

Es erübrigte nun also noch die Bedingungen festzustellen, unter welchen Chloracetyl mit Zinkmethyl jene Krystalle als Hauptproduct hervorbringe. — Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang dieses mir auch vollständig. Giebt man Chloracetyl (etwa 1 Vol.) zu einem Ueberschusse (ohngefähr 4 Vol.) von Zinkmethyl sehr allmälig zu, und hält dabei das Gefäss mit der letzeren Substanz bis an den Rand in Wasser von 0° eingetaucht, so färbt sich das Gemisch nur wenig und verdickt sich nicht. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit grosse durchsichtige, wasserklare Krystalle aus, und nach etwa zwei Tagen ist diese Abscheidung vollständig erfolgt. — Um das allmälige langsame Zufliessen von Chloracetyl zum Zinkmethyl auf eine bequeme Weise zu erzielen, die gebildeten Krystalle vom überschüssigen Zinkmethyl zu befreien und rein zu erhalten, verfuhr ich wie folgt. — Ein fingerdickes Glasrohr wurde an einem Ende zu einer federkieldicken Röhre ausgezogen und dieser ausgezogene Theil rückwärts abgebogen; im Abstande von 2—3 Zoll vom anderen Ende wurde das Rohr verengt und ausserdem in der Mitte unter einem stumpfen Winkel gebogen. Das mit der Verengung versehene Ende des Rohrs verband man einerseits mit einem Kohlensäureapparat, andererseits vermittelst eines Liebig'schen Kühlers mit dem zur Aufnahme von Chloracetyl bestimmten Gefässe. Nachdem der ganze Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt und das untere ausgezogene rückwärtsgebogene Ende des Rohrs zugeschmolzen war, wurde Zinkmethyl hineingebracht, das ganze Rohr gut abgekühlt und Chloracetyl zum Zinkmethyl durch den mit eiskaltem Wasser gefüllten Kühler langsam zudestillirt. Nachdem das Rohr am oberen Ende bei der Verengung abgeschmolzen wurde, liess man dasselbe 2—3 Tage so stehen, dass die Mischung sich dabei im unteren mit dem ausgezogenen und abgebogenen Theile versehenen Ende befand. Als die Quantität der Krystalle sich nicht mehr vermehrte, so wurde die Mutterlauge von denselben durch vorsichtiges Umkehren des Rohrs in das andere Ende desselben abgegossen. Indem man weiter dieses letztere vorsichtig erwärmte und das andere die Krystalle enthaltende Ende abkühlte, gelang es reines Zinkmethyl auf die Krystalle überzude-

stilliren und damit dieselben abzuwaschen. Nachdem nun die Flüssigkeit von den Krystallen vollständig abgelassen, wurde zuerst das rückwärts abgebogene Ende des Apparats geöffnet und mit dem Kohlensäureapparate verbunden. Indem man auch das andere Ende des Rohrs geöffnet, liess man den Kohlensäurestrom erst bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt aber bei schwacher Erwärmung über die Krystalle streichen; das Zinkmethyl wurde auf diese Weise vollständig entfernt und die Krystalle vollkommen trocken und rein erhalten. Die auf diese Weise bereitete Substanz stellt ziemlich grosse gut ausgebildete verticale rhombische Prismen, welche durch die starke Abstumpfung der schärferen Seitenkanten tafelförmig geworden sind, vor. — Ihre stumpferen Seitenkanten betragen ohngefähr 108°, und ihre Form im Allgemeinen ist der von Arragonit, Schwerspath oder Cölestin ziemlich ähnlich. — So lange die Krystalle ausser Berührung der Luft und Feuchtigkeit bleiben, sind sie vollkommen glasglänzend und durchsichtig, beim Trocknen im Kohlensäurestrome wird aber dennoch ihre Oberfläche trübe. Mit Wasser behandelt liefert dieser Körper Sumpfgas, Zinkoxyd, Chlorzink und die alkoholische Flüssigkeit. Die Analyse der Krystalle ergab folgende Zahlen:

1) 0,4835 grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleioxyd 0,4795 grm. Kohlensäure und 0,2415 grm. Wasser.

2) ,4770 grm Substanz gaben 0,2910 grm. Zinkoxyd.

3) 0,5435 grm. Substanz gaben 0,2885 grm. Chlorsilber.

4) 0,3233 grm. Substanz gaben 0,1723 grm. Chlorsilber.

Oder in Procenten:

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| C = | 27,05 | „ | „ | „ |
| H = | 5,54 | „ | „ | „ |
| Zn = | „ | 49,07 | „ | „ |
| Cl = | „ | „ | 13,12 | 13,17 |

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_6H_{15}Zn_2ClO$, welche C = 26,71 Proc. H = 5,56 Proc. Zn 48,61 Proc. und Cl = 13,17 Proc. verlangt

Bei der Bildung dieses krystallinischen Körpers vereinigen sich also 2 Mol. Zinkmethyl mit 1 Mol. Chloracetyl:

$$C_2H_3OCl + 2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}Zn\right) = C_6H_{15}Zn_2OCl.$$

Die neue Substanz kann nicht als eine einfache Aneinanderlagerung der beiden ursprünglichen Körper angesehen werden: bei dieser Annahme würde es nicht zu erklären sein, warum dieselbe durch Wasser obenerwähnte Zersetzung erleidet. Diese Zersetzung aber im Auge haltend, wird man zu der Ansicht geführt, dass der Sauerstoff von Acetyl hier gegen Methyl ausgetauscht und auf diese Weise das Radical $(C_4H_9)'$ gebildet wird, die Producte der Reaction bleiben aber vereinigt. — Unter dieser Annahme liegt die Möglichkeit zweier Fälle vor:

$$1)\ \left.\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn\right) = (C_4H_9)'Cl + \left.\begin{matrix}[(CH_3)Zn]'\\ [(CH_3)Zn]'\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$2)\ \left.\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn\right) = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\ [(CH_3)Zn]'\end{matrix}\right\}\Theta + [(CH_3)Zn]'Cl.$$

Da die durch das erstere Schema ausgedrückte Ansicht die unwahrscheinliche Voraussetzung, das Chlor des Körpers $C_4H_9Cl$ sei bei der Einwirkung von Wasser gegen den Wasserrest ausgetauscht — nothwendig macht, der durch das zweite Schema gegebene Körper $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ (CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}\Theta$ aber und seine Analoga wirklich existiren (s unten: Neue Beiträge zur Geschichte der metallorganischen Verbindungen), so nehme ich keinen Anstand dieses letztere Schema als das richtige anzuerkennen. Dass die Verbindung der zwei Moleküle $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ (CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}\Theta$ und $(CH_3Zn)'Cl$ nur eine Aneinanderlagerung, d. h. Vereinigung derselben Art, wie die des Krystallisationswassers mit verschiedenen gesättigten Molekülen sein kann, braucht man kaum beizufügen. — Die Zersetzung der Krystalle durch Wasser lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\left[\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ (CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}\Theta + (CH_3Zn)'Cl\right] + 4H_2\Theta = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 2CH_4$$

$$+ 2\left.\begin{matrix}Zn\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HCl.$$

Eine annähernde quantitative Bestimmung des sich bei dieser Zersetzung entwickelnden Sumpfgases und des Pseudobutylalkohols $C_4H_{10}\Theta$ spricht auch zu Gunsten dieser Gleichung: 0,2325 grm. Substanz gaben nämlich mit Wasser 32 C.C. Sumpfgas (reducirt auf 0° und 760 Mm. Druck); die Theorie verlangt 38 C.C.;

0,7240 grm. krystallinischen Körpers lieferten 0,1735 grm. Pseudobutylalkohol, was 24 Proc. entspricht; die Theorie verlangt 27,4 Proc. Bedenkt man wie schwer es ist die Krystalle vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu schützen und den Alkohol ohne Verlust zu sammeln, so wird man gewiss die Uebereinstimmung der Zahlen für genügend halten. — Die Natur des sich entwickelnden Gases wurde durch eudiometrische Versuche festgestellt. Die beschriebenen Resultate zeigen deutlich, dass das nächste Product der Einwirkung des Zinkmethyls auf Chlorkohlenoxyd wirklich Chloracetyl ist, welches, indem es sich weiter mit Zinkmethyl vereinigt, den krystallinischen Körper liefert. Demnach sollte man erwarten, dass die Reaction unter gewissen Bedingungen in ihrer ersten Phase angehalten werden könne; man weiss in der That, dass ich in einem der früheren Versuche [1]) eine grosse Quantität Essigsäure erhielt und dass eine wenn auch sehr unbedeutende Menge dieser letzteren auch bei allen anderen Versuchen gebildet wurde; dennoch gelang es mir nicht, trotz der vielfach abgeänderten Bedingungen, unter welchen ich jetzt Phosgen und Zinkmethyl aufeinander einwirken liess, das sich bildende Chloracetyl vor der weiteren Einwirkung des Zinkmethyls zu schützen.

Da die Reaction zwischen Chloracetyl und Zinkmethyl, gleich der Bildung der Isoleucinsäure von Frankland, in dem Austausche des zweiaffinen Sauerstoffatoms des ersteren Körpers gegen die äquivalente Menge Methyl ($2CH_3$) besteht, und da das Acetyl eine Verbindung von Methyl und Carbonyl $\left(\begin{cases}CH_3 \\ C\Theta Cl\end{cases}\right)'$ vorstellt, so ist es klar, dass die chemische Structur des gebildeten Alkohols die durch folgende Formel ausgedrückte ist:

$$\left.\begin{matrix}\left[C\begin{cases}CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3\end{cases}\right]' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}[C(CH_3)_3]' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Er ist somit der tertiäre Pseudobutylalkohol oder der trimethylirte Methylalkohol.

---

1) Diese Zeitschr. VI. S. 491.

Nachdem auf diese Weise der Gang der Reaction zwischen Chloracetyl und Zinkmethyl und die Natur des dabei entstehenden Products aufgeklärt, wurde es nothwendig die Ursache des niedrigen Kohlen- und Wasserstoffgehaltes, welchen meine frühere Analyse des bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosgen gebildeten Alkohols ergaben, aufzufinden. Die gleichzeitige Bildung eines Pseudopropylalkohols zusammen mit dem Pseudobutylalkohole erschien jetzt als kaum möglich, und da ich schon früher die Beobachtung gemacht habe, dass die fragliche alkoholische Substanz hartnäckig Wasser zurückhält, so lag der Gedanke nahe, dass der Pseudobutylalkohol ganz in der Weise wie es schon Erlenmeyer für den Pseudopropylalkohol beobachtet hat ein Hydrat, mit welchem ich bei meinen Analysen zu thun hatte, bilden kann.

Diese Voraussetzung wurde auch vollkommen bestätigt. Ich unterwarf der Analyse 1) den Alkohol, welcher aus reinen bei der Reaction mit Chloracetyl erhaltenen Krystallen gewonnen und längere Zeit über Potasche getrocknet worden war 2) eine aus denselben Krystallen erhaltene, erst über geschmolzener Potasche getrocknete und später über Natrium destillirte Portion, 3) einen gegen 80° siedenden Theil des bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosgen gewonnenen und über geschmolzener Potasche getrockneten Alkohols.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) 0,1508 grm. Substanz gaben | 0,3472 | Kohlensäure und | 0,1808 | Wasser. |
| 2) 0,1940 grm. „ „ | 0,2920 | „ „ | 0,1470 | „ |
| 3) 0,1880 grm. „ „ | 0,4296 | „ „ | 0,2165 | „ |

Diese Zahlen ergeben in Procenten:

| | Versuche 1 | 2 | 3 | Theorie für die Formel $C_4H_{10}O$ |
|---|---|---|---|---|
| C = | 63,00 | 64,19 | 62,29 | 64,86 |
| H = | 13,37 | 13,14 | 12,76 | 13,51 |

Man sieht, dass die Zusammensetzung des mit Natrium behandelten Alkohols der Theorie am meisten, aber dennoch nicht vollkommen entspricht, während die Portion 1, welche nach ihrer Abkunft nichts anderes als Pseudobutylalkohol sein konnte, zu niedrige Zahlen gab. Als ich aber die den niedrigsten Kohlenstoff- und

Wasserstoffgehalt zeigende Portion 3 mit Fünffachchlorphosphor behandelte und die erhaltene Chlorverbindung analysirte, zeigte dieselbe einen der Formel $C_4H_9Cl$ entsprechenden Chlorgehalt: 0,1472 grm. Chlorverbindung lieferten 0,2295 Chlorsilber; dieser entspricht 38,58 Proc. Chlor, während die Theorie 38,38 Proc. verlangt. — Eine andere Portion derselben Chlorverbindung, welche aber aus dem durch die Reaction von Zinkmethyl und Chloracetyl erzeugten Alkohol bereitet wurde, zeigte den nämlichen Chlorgehalt: 0,1842 Substanz gaben 0,2858 Chlorsilber, was 38,37 Proc. Chlor entspricht. Das Chlorür des tertiären Pseudobutylalkohols wird leicht erhalten, wenn man den Alkohol langsam zu einer äquivalenten Menge Fünffachchlorphosphor zusetzt und die Reaction durch Abkühlen mässigt. Die Einwirkung ist sehr energisch und erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_{10}O + PCl_5 = C_4H_9Cl + PCl_3O + HCl.$$

Man erhält den Körper rein, indem man den flüchtigeren Theil des erhaltenen Gemenges im Wasserbade abdestillirt, das Destillat mit Wasser schüttelt, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt. Das Chlorür des trimethylirten Methyls stellt eine farblose, in Wasser unlösliche ätherische Flüssigkeit vor, welche leichter als Wasser ist, dem Aethylen analog riecht und bei 50°—51° siedet. Was die Eigenschaften des trimethylirten Methylalkohols anbetrifft, so muss ich den interessanten Umstand hervorheben, dass dieser Körper, wenn er trocken genug ist, schon bei einer zwischen + 20° u. + 25° liegenden Temperatur, zu einer Masse grosser durchsichtigen Krystalle erstarrt; der obenerwähnte mit Natrium behandelte Theil vom Alkohol welcher aus dem Chloracetyl dargestellt war, war z. B. bei gewöhnlicher Temperatur vollständig — und die andere nur über geschmolzener Potasche getrocknete Portion desselben Alkohols theilweise starr. Diese Neigung des tertiären Pseudobutylalkohols zu krystallisiren und die Abhängigkeit derselben vom Wassergehalte deuten darauf hin, dass die Phenole auch tertiäre Alkohole sein könnten.

Die von mir entdeckte Bildungsweise von trymethylirtem Methylalkohol verspricht eine ziemlich allgemeine Darstellungsmethode der dreifachsubstituirten Methylalkohole abzugeben. Sollte

die Reaction zwischen den anderen Säureradicalen und metallorganischen Zinkverbindungen der im Vorhergehenden beschriebenen analog sein, so würde man z. B. aus Chlorbutyryl bei der Einwirkung von Zinkmethyl dimethylpropylirten Methylalkohol (einen Pseudohexylalkohol), — aus Chlorbenzoyl, dimethylphenylirten Methylalkohol $C_9H_{12}O$, — bei der Einwirkung von Zinkäthyl und der von Zinkamyl auf Valerylchlorür aber den diaethylbutylirten — und den diamylbutylirten Methylalkohol ($C_9H_{20}O$, und $C_{15}H_{32}O$) erhalten. Sollten diese Alkohole wirklich existiren, so werden die meisten derselben wahrscheinlich starr sein; indessen ist es auch möglich, dass die ein höheres Moleküargewicht besitzenden Chlorüre der Säureradicale ein abweichendes Verhalten gegen die metallorganischen Zinkverbindungen zeigen werden. Diese Fragen hoffe ich künftighin experimentell beantworten zu können.

Die vorhandenen Thatsachen lassen die Existenz einer ausserordentlich grossen Menge isomerer Alkohole vermuthen. Trotz ihrer Mannichfaltigkeit wird es aber, wie ich glaube, leicht sein ihnen rationelle Benennungen zu ertheilen. Vor Allem wird man nach der Quantität der Wasserstoffatome, welche mit dem den Wasserrest haltenden Kohlenstoffatome verbunden sind primäre, secundäre und tertiäre Alkohole unterscheiden müssen; weiter wird man für jeden Alkohol einen Namen finden, indem man denselben als durch Substitution von einem einfachen Alkohol derivirend betrachtet [1]) — Dabei sieht man sogleich ein, dass in den höheren Reihen mehrere primäre Alkohole, welche von dem normalen Alkohol wahrscheinlich wenig verschieden sein werden, existiren können. —

1) Dieses hat schon Kolbe für die methylirten Methylalkohole gethan.

Man hat:

1. Reihe

*Methylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

*Primärer oder normaler Alkohol, Aethylalkohol oder methylirter Methylalkohol*

2. Reihe

$$\left.\begin{matrix}CH_2(CH_3)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

3. Reihe

*1.*

*Primärer und normaler Alkohol Propylalkohol od. äthylirter Methylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}CH_2[CH_2)CH_3)]\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

*2.*

*Secundärer Propylalkohol, Pseudopropylalkohol od. dimethylirter Methylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}CH(CH_3)(CH_3)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

4. Reihe

*Primäre Alkohole*

*1.*

*Normaler Butylalkohol od. propylirter Methylalkohol od. äthylirter Aethylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}CH_2[CH_2[CH_2(CH_3)]]\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

*2.*

*Dimethylirter Aethylalkohol od. primärer Pseudobutylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}CH_2[CH(CH_3)(CH_3)]\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

*3.*

*Secundärer Pseudobutylalkohol od. methyl-äthylirter Methylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}CH[CH_2(CH_3)][CH_3]\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

*4.*

*Tertiärer Pseudobutylalkohol od trimethylirter Methylalkohol*

$$\left.\begin{matrix}[C(CH_3)(CH_3(CH_3]\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

5. Reihe.

Primäre Alkohole

1. *Normaler Amylalkohol od. butylirter Methylalkohol od. propylirter Aethylalkohol*

$$\mathrm{CH_2\}CH_2\left[CH_2[CH_2(CH_3)]\right]\Big\}\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

2. *Dimethylirter Propylalkohol, (ein primärer Pseudoamylalkohol)*

$$\mathrm{CH_2\}CH_2\left[CH[CH_3)CH_3)]\right]\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

3. *Methyl-äthylirter Aethylalkohol (ein primärer Pseudoamylalkohol*

$$\mathrm{CH_2\left[CH[CH_2(CH_3)][CH_3]\right]\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

Primäre Alkohole

4. *Trimethylirter Aethylalkohol (ein primärer Pseudoamylalkohol)*

$$\mathrm{CH_2[C(CH_3)(CH_3)CH_3)]\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

Secundäre Alkohole

5. *Diäthylirter Methylalkohol (ein secundärer Pseudoamylalkohol)*

$$\mathrm{CH[CH_2(CH_3)][CH_2(CH_3)]\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

6. *Methylpropylirter Methylalkohol (ein secundärer Pseudoamylalkohol)*

$$\mathrm{CH[CH_2[CH_2(CH_3)]][CH_3]\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

7. *Tertiärer Pseudamylalkohol oder dimethyläthylirter Alkohol*

$$\mathrm{C[CH_2(CH_3)][CH_3][CH_3]\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta}$$

Die Theorie geht hier also bedeutend weiter als die Versuche; diesen letzteren aber müssen wir die Entscheidung der Frage, ob alle theoretisch möglichen Alkohole wirklich existenzfähig sind, überlassen.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Thatsachen zeigen die Existenz eines, wie ich glaube, nicht uninteressanten Falls der Isomerie und rechtfertigen vollständig die schon von Kolbe vor längerer Zeit ausgesprochene Vermuthung. — Ausserdem scheinen mir dieselben zu den Kenntnissen, welche bei der Ergründung der Ursachen von Isomerie uns als Leitfaden dienen können, Manches beizutragen.

Fasst man verschiedene in diesen letzteren Jahren ausgesprochene Ansichten über die Ursachen von Isomerie in's Auge, so wird man wohl finden, dass dieselben alle eigentlich auf die Verschiedenheit der chemischen Structur (Constitution, Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaft) zurückgeführt werden können. Nun sind aber die Ansichten über diese Verschiedenheit selbst verschieden. Für mich besteht diese Verschiedenheit in der verschiedenen Vertheilung der chemischen Wirkung der Affinitätseinheiten gewisser Atome: Aethyliden und Aethylen sind, meines Dafürhaltens, verschieden, weil in Einem die Wasserstoffatome zu den Kohlenstoffatomen symmetrisch — in dem Anderen unsymmetrisch vertheilt sind [1] $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$. — Erlenmeyer „sieht dagegen keinen Grund ein, warum durch die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffes auf die beiden Atome Kohlenstoff (im Aethylen und Aethyliden), eine Verschiedenheit in den Eigenschaften bedingt sein soll" (diese Zeitschr. VII. S. 4) und glaubt diese letztere durch die Verschiedenheit der Aequivalente (der Affininitätseinheiten) des polygenen Kohlenstoffatoms erklären zu müssen. Kolbe nimmt wohl den Einfluss der verschiedenen Vertheilung der Atome an, hält aber auch zugleich eine Hälfte der Verwandtschaft eines Kohlenstoffatoms ($C = C_2 = 12$) für verschieden

1) Es lässt sich auch sagen: weil die chemische Beziehung der Kohlenstoffatome (nicht — der Aequivalente) zu den Wasserstoffatomen (oder umgekehrt) in beiden Fällen nicht dieselbe ist. — Der Meinung von Erlenmeyer dass „diese Annahme ist so unsicher dass kein Beweis gegen das umgekehrte Verhältniss vorhanden ist" (diese Zeitschrift VII. S. 4) glaube ich das von mir S. 521 und 522 dieser Zeitschrift VI Gesagte gegenüberstellen zu können.

von der anderen Hälfte (extra- und intraradicale Sauerstoffatome der Kohlensäure). —

Es scheint vor Allem wichtig zu sein, dass man nur dann zum Aufstellen neuer Hypothesen schreitet, wenn die früheren zur Erklärung der vorhandenen Thatsachen, die mit vollkommener Gewissheit erkannt worden sind, nicht mehr ausreichen. Die Frage aber, ob die Annahme der Verschiedenheit der Aequivalente dieser Regel entspricht, ist noch zu beantworten, und das Studium solcher Fälle von Isomerie (der wirklichen Isomerie. Vergl. diese Zeitschr. VII S. 68 in der Abhandlung von Morkownikoff) wie wir dieselbe bei den Alkoholen finden, scheint dazu geeignet zu sein, um darüber einigen Aufschluss zu geben. Ein Jeder wird wohl anerkennen, dass die Ursache der Isomerie der einatomigen Alkohole nur in der Isomerie ihrer Radicale $(C_nH_{2n+1})'$ liegen kann; die Unterschiede zwischen diesen letzteren aber können ganz natürlich derselben Art sein, wie zwischen anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen; wie z. B. zwischen Aethylen und Aethyliden. — Dass Friedel's Pseudopropylalkohol und der von mir erhaltene Pseudobutylalkohol methylirte Methylalkohole — und andererseits der normale Propylalkohol äthylirter Methylalkohol und der normale Butylalkohol propylirter Methylalkohol sind, darüber wird man kaum noch einen Zweifel hegen können. — Man sieht hier also die Verschiedenheit der Eigenschaften mit der Verschiedenheit der gegenseitigen Vertheilung der Elementaratome zusammenhängen, zur Annahme dieser letzteren Verschiedenheit aber wird man durch die Thatsachen geführt. Demnach ist man kaum berechtigt der sich auf eine experimentelle Grundlage stützenden Annahme der verschiedenen Vertheilung der Atome jede Bedeutung abzusprechen und statt ihrer eine neue noch nicht absolut nothwendige Hypothese aufzubauen. — Wenn ich vor einiger Zeit über zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_2H_6$ sprach (diese Zeitschr. VI. S. 516) so folgte ich — das muss ich bekennen — einer allgemein verbreiteten Meinung (vergl. d. Z. VII. S. in der Anmerk. 2). Je mehr sich aber unsere Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ erweitern, je mehr man die Schwierigkeiten, welche mit der Tren-

nung derselben vermittelst fractionirter Destillation verbunden sind, erkennt, und je mehr die Zahl der Angaben über ihren Kochpunkt wächst [1]), desto mehr bin ich geneigt das Vorkommen der Isomeriefälle bei diesen Substanzen in Zweifel zu ziehen. Die Isomerie der Grenzkohlenwasserstoffe, die der drei $C_2H_4Br_2$, der drei $C_2H_3Cl_3$ oder der zwei $CH_3Cl$ würde gewiss eine genügende Ursache zur Annahme der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten (der Aequivalente) des polygenen Kohlenstoffatoms sein [2]), diese Isomerie bedarf aber noch einer weiteren Bestätigung durch neue exacte Experimente. Den Thatsachen gemäss muss man, wie es auch Erlenmeyer thut (diese Zeitschr. VII. S. 8) annehmen, dass die Natur des Elements, welches einen Theil der Verwandtschaft eines polygenen Atoms bindet, einen bestimmten Einfluss auf den anderen Theil der Verwandtschaft desselben Atoms ausübt [3]). Warum sollte denn die von dieser Annahme wenig entfernte Ansicht — die Quantität der an den Wasserstoff gebundenen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms influire auf die Wirkungsweise der übrig gebliebenen Affinität — befremdend sein?

---

1) Bekanntlich ergaben die meisten Beobachtungen für die Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedener Abstammung waren, einen ziemlich nahen Siedpunkt. —

2) Die von Erlenmeyer erwähnten Versuche von Peter Griess (d. Z. VI. S. 13. Anmerk.) sind mir noch unbekannt. Sollte es wirklich zwei verschiedene isomere Methyl-äthylamine (die Isomerie der höheren Amine ist selbstverständlich — möglich) geben, so wird man die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Stickstoffatoms annehmen müssen. Wäre aber auch die Annahme der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten in diesem oder jenem Falle nothwendig geworden, so wäre doch noch zu entscheiden, ob diese Verschiedenheit eine vollständige und von der Natur der polygenen Atome abhängig wäre, oder nur in gewissen Fällen durch verschiedene äussere Einflüsse hervorgerufen würde. —

3) Gerade dieser Einfluss kann uns die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlensäure erklären: ohne dass man sich die Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms ursprünglich verschieden denkt, lässt es sich begreifen, dass ein mit Sauerstoff zur Hälfte gesättigtes Kohlenstoffatom weniger Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt, als ein anderes noch nicht oxydirtes Kohlenstoffatom (vergl. diese Zeitschr. VII. S. 11). —

— Wenn man den Unterschied zwischen dem essigsauren Methyl und dem ameisensauren Aethyl dadurch erklärt, dass im ersteren Körper die Radicale $CH_3$ und $C_2H_3O$, in dem zweiten aber die Radicale $C_2H_5$ und $CHO$ durch das Sauerstoffatom gebunden sind, so liegt der Gedanke nicht weit, dass es unter Anderen zwei solche isomere Propylene gäbe, deren Unterschied darin besteht, dass in einem Falle die Gruppen $CH_2$ und $CH_2$, im zweiten — $CH_3$ und $CH$ vermittelst $CH_2$ vereinigt sind: $CH_2\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ und $CH_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH\end{matrix}\right.$. —

Da der letzte Schluss eigentlich nur die Folge der Anwendung eines allgemein anerkannten Princips ist, so ist es schwer zu verstehen, warum Erlenmeyer in der verschiedenen Vertheilung des Wasserstoffes auf die Kohlenstoffatome keinen Grund der Verschiedenheit der Eigenschaften einsehen will. — Indem Erlenmeyer sagt (diese Zeitschr. VII. S. 6): „wenn die Aequivalente des Kohlenstoffs die zu anderen Elementen in Anziehung treten können gleich sind, so sehe ich nicht ein, wie die einzelnen Kohlenstoffatome zu den anderen Bestandtheilen einer Verbindung jemals in verschiedene chemische Beziehung treten können" so glaube ich, dass er dabei dem gegenseitigen Einflusse der indirect (vermittelst Atome) verbundenen Elemente oder Gruppen keine Rechnung trägt; dieses scheint aber mit seiner eigenen Ansicht über den Einfluss, welchen die in Verbindung mit einem Theil der Aequivalente eines polygenen Atoms tretenden Elemente auf die anderen Aequivalente desselben Atoms ausüben (d. Z. VII. S. 8) wenig übereinstimmend zu sein. — Für sich genommen sehe ich die Kohlenstoffäquivalente in der Gruppe $\left\{\begin{matrix}C^{VI}\\C\end{matrix}\right.$ als gleichwerthig an, in dem Glycocoll und Glycolamid (vergl. d. Z. VII. S. 6) kommen aber neue Bedingungen vor. Nach den vorhandenen Thatsachen ist man, wie ich glaube, zur Annahme genöthigt, dass die Art der Bindung eines Theils der Verwandtschaft eines polygenen Atoms nicht nur wie es Erlenmeyer anzunehmen scheint, auf die relative Grösse des anderen Theils der Affinität, sondern

auch auf den chemischen Charakter der durch diese letztere Affinität gebundenen Atome oder Gruppen influire. So sieht man den Wasserrest sich zu den Reagentien (z. B. zu den Metalloxyden etc.) anders verhalten je nachdem derselbe mit dem oxydirten oder hydrogenisirten Kohlenstoffe vereinigt ist [1]) (vergl. d. Z. VI. S. 518); dasselbe lässt sich auch von dem Ammoniakreste etc. sagen. Nun ist aber gerade in dem Glycocoll und Glycolamid diese Verschiedenheit vorhanden, und demgemäss lässt es sich sagen, dass die chemische Berechnung der Kohlenstoffatome der Gruppe $\left\{ C^{VI} \right.$ in diesen beiden Substanzen verschieden ist; im Glycocoll ist das eine Kohlenstoffatom oxydirt und mit dem Wasserreste verbunden, das andere — hydrogenisirt und mit dem Ammoniakreste vereinigt; im Glycolamid dagegen hängt das oxydirte Kohlenstoffatom mit dem Ammoniakreste und das Hydrogenisirte mit dem Wasserreste zusammen [2]). Ohne dass man irgend eine Verschiedenheit

---

1) Eine solche Ansicht macht die Annahme zweier nach ihrer Natur verschiedener Wasserreste (nach Erlenmeyer — des von ClHΘ und des von KHΘ) überflüssig, sie fordert auch nicht, dass man bei der Oxydation der Alkohole jedes Mal eine Umwandlung des Wasserrestes in das Isomere annehme (s. d. Zeitschr. VII. S. 17) sie erklärt zugleich warum das chemische Verhalten des Chloratoms z. B. im Chloracetyl und Chloräthyl verschieden ist. Wenn mit der Annahme der Verschiedenheit zweier Affinitätseinheiten des Sauerstoffatoms die Existenz zweier isomerer Wasserreste möglich erscheint, so bleibt doch die Ursache der Verschiedenheit des nur ein Aequivalent vorstellenden Chloratoms in den so eben angeführten Fällen unerklärt. — Die Existenz von zwei isomeren Chloratomen ist unmöglich, und dennoch verhalten sich diese Atome im Chloracetyl und Chloräthyl ebenso verschieden wie der Wasserrest in der Essigsäure und der im Aethylalkohol.

2) Wenn Erlenmeyer sagt, dass ich „in vielen Stücken eine Anerkennung und weitere Anwendung seiner hier und da gelegentlich geäusserten Ansichten geliefert" habe (diese Zeitschr. VII. S. 11 in der Anmerk.) so habe ich hierzu nur zu bemerken, dass es überhaupt schwer und kaum möglich ist zu entscheiden, von wem und wann diese oder jene Ansicht zuerst mit Bestimmtheit ausgesprochen worden ist. Dass aber meine Ansichten in vielen Fällen mit denen von Erlenmeyer zusammenfallen, wird wohl Jeder einsehen. Was die a. a. O. angeführten Formeln von Glycocoll und Glycolamid anbetrifft, so kommt es mir vor, als ob die Formeln

der Aequivalente in dem Kohlenstoffatome annimmt, lässt es sich auch unter den oben ausgesprochenen Annahmen recht gut erklären, dass es ein mit dem Aldehyd isomeres Aethylenoxyd— und ein mit der Essigsäure isomerer Körper giebt:

| *Aldehyd* | *Aethlenoxyd* [1]) |
|---|---|
| $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHO \end{array}\right.$ | $\left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right. O$ |
| *Essigsäure* | *Neuer Körper* [2]) |
| $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$ | $\left.\begin{array}{r} H \\ CH_2 \end{array}\right\} O$ <br> $CHO$ |

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser letztere Körper gerade die von Church erhaltene Säure ist (vergl. diese Zeitschr. VII. S. 15 in der Anmerkung). Es würde das Oxyacetaldehyd d. h. Aldehyd der Glycolsäure sein. Bedenkt man, dass hier erstens die Quantität des Sauerstoffes im Moleküle verhältnissmässig gross ist, und dass zweitens diese Substanz der salicyligen Säure

---

von Erlenmeyer nur die verschiedene so zu sagen in Beziehung zu den Kohlenstoffatomen umgekehrte Stellung der Reste $NH_2$ und $HO$ ausdrücken; während die meinigen die Vertheilung aller Elementaratome im Molekül zeigen. — Etwas ganz neues dachte ich jedenfalls nicht mit diesen Formeln ausdrücken zu wollen, glaube aber vielmehr, dass auf dieselbe Ursache der Verschiedenheit von Glycocoll und Glycolamid schon früher auch andere Chemiker (Wurtz, Kekulé) hingewiesen haben.

1) Dass der aus dem Aldehyd oder dem Aethlenoxyd durch Addition von Wasserstoff entstehende Aethylalkohol nicht anders als immer identisch, und dass überhaupt nur ein einziger Aethylalkohol möglich ist, sieht man hier auf den ersten Blick ein.

2) Zur Bildung dieses Körpers dachte W. Morkownikoff durch Vermittlung von monogebromtem Aldehyd zu gelangen, und um diese letztere Substanz darzustellen liess er Wasserstoffkupfer $Cu_2H_2$, auf eine ätherische Lösung von monogebromtem Bromacetyl einwirken. Das Resultat war aber nicht das Gewünschte. Die Substitution weiter führend, gedachte Morkownikoff, wenn die Resultate der ersten Versuche günstig sein würden, auch die Bildung des mit der Glycolsäure isomeren Dioxyacetaldehyds $\left\{\begin{array}{l} CH(HO)_2 \\ CHO \end{array}\right.$ zu erzielen.

(Salicylsäure-Aldehyd) analog sein muss, so wird es nicht auffallen, dass der darin enthaltene Wasserrest in einem gewissen Grade saure Eigenschaften zeigen könne. —

Kolbe sagt (diese Zeitschr. VII. S. 37): „. . . die Zahl der möglicher Weise existirenden isomeren Alkohole, Aldehyde, Acetone, Säuren, Oxysäuren etc. ausserordentlich gross ist. Sie erhebt sich vollends zu einer schwindelnden Höhe, wenn, wie es scheinen will, die drei Wasserstoffatome des Methyls unter sich nicht gleichwerthig sind". Die Richtigkeit dieser Bemerkung vollkommen anerkennend, möchte ich behaupten, dass es rathsam sei die Annahme der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten (der Aequivalente) so lange dahingestellt zu lassen, bis die Thatsachen dieselbe ganz unentbehrlich gemacht haben. — Ohne diese Annahme ist ja schon die Zahl der theoretisch-möglichen Isomeren wirklich grösser als man es eigentlich wünschen möchte!

Kasan, den 30. Mai 11. Juni 1864.

---

## Neue Beiträge zur Geschichte der metallorganischen Verbindungen.

Von *A. Butlerow.*

Nach den Angaben von Frankland wird bei der langsamen Oxydation des Zinkäthyls Zinkalkoholat $2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$ gebildet. Demnach müsste man glauben dass das Zinkmethyl unter entsprechenden Umständen, die analoge Verbindung $2\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$ liefern müsse. Während meiner Arbeiten mit Zinkmethyl, habe ich indessen vielfach Gelegenheit gehabt zu bemerken, dass die weisse, bei der langsamen Oxydation von Zinkmethyl entstehende Masse die Eigenschaft besitzt mit Wasser viel Sumpfgas zu entwickeln. Die Formel $2\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$ erklärt dieses Verhalten nicht, sie lässt vielmehr erwarten, dass die Zersetzung mit Wasser nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O = 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

erfolgen müsse. — Nach den vorliegenden Thatsachen ist man, wie ich glaube, berechtigt anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Wasser etc. auf die metallorganischen Verbindungen nur dasjenige Alkoholradical sich in der Form von Hydrür entwickelt, dessen Kohlenstoff mit dem Metalle unmittelbar vereinigt war. — Andererseits weiss man, dass die gesättigten Verbindungen polygener Metalle unter Einwirkung gewisser Reagentien in der Regel ihren Alkoholradicalgehalt stufenweise abgeben, und die aus dem Atome Metall, dessen Affinität jetzt nur theilweise mit Alkoholradical gesättigt ist bestehenden Reste in neue Verbindungen treten. Alles dieses führte mich zu der Vermuthung, dass die bei der Oxydation von Zinkmethyl entstehende Substanz kein Zinkalkoholat, sondern eine die Gruppe [1] $(CH_3)'Zn'')'$ enthaltende Substanz sei. — Die Versuche haben gezeigt, dass diese Vermuthung auch wirklich nicht eine unbegründete war. Als ich Zinkmethyl, welches um die Heftigkeit der Oxydation zu vermeiden mit Jodmethyl vermischt war, in einem Strome trockener Luft oxydirte, bekam ich eine weisse, lockere, einen besonderen campherartigen Geruch besitzende und unter dem Mikroskope eine krystallinische Textur zeigende Masse. Die Oxydation bestand in einer einfachen Absorption von Sauerstoff, ohne dass dabei ausser der genannten weissen Substanz noch etwas Anderes gebildet worden wäre.

Das oxydirte Zinkmethyl ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3945 grm. Substanz lieferten 0,2870 Kohlensäure und 0,1783 Wasser; 0,5310 Substanz gaben 0,3768 Zinkoxyd.

Daraus berechnet sich in Procenten

| Versuche | | Theorie für die Formel $\left.\begin{matrix}2CH_3\\Zn\end{matrix}\right\}\Theta_2$ | Theorie für die Formel $\left.\begin{matrix}(CH_3Zn)'\\CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ |
|---|---|---|---|
| C = | 19,84 | 18,82 | 21,52 |
| H | 5,02 | 4,70 | 5,38 |
| Zn | 57,03 | 51,38 | 58,74 |

1) Dasselbe einatomige Radical hat auch schon Morkownikoff (d. Zeitschr. VII. S. 71) angenommen.

Daraus sieht man, dass die analysirte Substanz hauptsächlich aus dem Körper $\left.\begin{matrix} C(H_3Zn)' \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$ bestand, dass aber diesem letzteren auch eine gewisse Quantität von Zinkmethylalkoholat $\left.\begin{matrix} 2CH_3 \\ Zn \end{matrix}\right\} O_2$ beigemengt sein konnte. Die erste Formel wurde auch durch die Art und Weise der Zersetzung des oxydirten Zinkmethyls mit Wasser bestätigt Dabei entwickelten nämlich 0,1393 grm. Substanz 21 C.C. Sumpfgas (auf 0° und 760 Mm. reducirt); während die Theorie 27 C.C. verlangt. Zugleich bildete sich auch Methylalkohol, der durch Abdestilliren gewonnen und dessen Natur durch die Bildung seines charakteristischen Oxalsäureäthers ermittelt wurde. — Die Zersetzung mit Wasser erfolgt nämlich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} (CH_3Zn)' \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O + 2H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O + CH_4 + \left.\begin{matrix} Zn \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Es liess sich voraussehen, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Zinkmethyl dasselbe Product wie bei der Oxydation des letzteren Körpers entstehen könne:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} Zn + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} (CH_3Zn)' \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O + CH_4$$

In der That verlief die Reaction, nach diesem Schema als das Zinkmethyl im Ueberschusse genommen wurde. Das erhaltene Product war in Zinkmethyl fast unlöslich, zeigte im Allgemeinen Eigenschaften des oxydirten Zinkmethyls und ergab folgende Resultate.

0,4205 Substanz lieferten 0,3082 Zinkoxyd; oder in Procenten:

| | *Versuch* | *Theorie* |
|---|---|---|
| Zn = | 58,90 | 58,74 |

Mit Wasser entwickelten 0,2042 grm. Substanz 34 C.C. (reducirt) Sumpfgas, die Theorie verlangt 41 C.C.; zugleich wurde auch Methylalkohol gebildet. Als ich andererseits einen Ueberschuss von Methylalkohol auf Zinkmethyl einwirken liess, wurde eine dem oxydirten Zinkmethyl, den äusseren Eigenschaften nach, sehr ähnliche Substanz, welche aber fast keinen Geruch besass, erhalten. Dieselbe entwickelte mit Wasser nur wenig Sumpfgas, lieferte aber verhältnissmässig ziemlich viel Methylalkohol; 0,3820 grm.

Substanz gaben 0,2470 grm. Zinkoxyd, was 52,22 Proc. Zinkgehalt entspricht, während die Formel von Zinkmethylalkoholat $\left.\begin{matrix}2CH_3\\ Zn\end{matrix}\right\}\Theta_2$ — 51,38 Proc. verlangt.

Bei Ueberschuss von Methylalkohol verlauft also die Einwirkung folgendermaassen:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}2CH_3\\ Zn\end{matrix}\right\}\Theta_2 + CH_4$$

Das Zinkäthylalkoholat, welches Frankland erhalten zu hababen glaubte, kann ohne Zweifel auch durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Zinkäthyl gebildet werden, bei der Oxydation von Zinkäthyl wird aber jedenfalls hauptsächlich das dem oxydirten Zinkmethyl entsprechende Product $\left.\begin{matrix}(C_2H_5Zn)'\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ entstehen.

Ein bedeutenderes Interesse hatte für mich der vom trimethylirten Methylalkohol derivirende Körper

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ (CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}[C(CH_3)_3]'\\ (CH_3\ Zn)'\end{matrix}\right\}\Theta,$$

welcher in den bei der Reaction zwischen Chloracetyl und Zinkmethyl oder Phosgen und Zinkmethyl entstehenden Krystallen enthalten ist. Diese Substanz liess sich leicht durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Zinkmethyl auf den tertiären Pseudobutylalkohol darstellen:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\ (CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}\Theta + CH_4$$

Sie ist in Zinkmethyl, besonders beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung als eine aus kleinen prismatischen Krystallen bestehende Masse aus. Bei der Analyse lieferten 0,1665 grm. dieses Körpers 0,0960 grm. Zinkoxyd.

Dieses entspricht 46,31 Proc. Zink, während die Formel $C_5H_{12}Zn\Theta$ — 42,67 Proc. verlangt. Demnach war die Substanz nicht rein, was sich durch ihre leichte Zersetzung erklären lässt. Diese Zahlen und das Verhalten der Substanz gegen Wasser kann übrigens über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel lassen. Durch Wasser wird sie gemäss der Gleichung,

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ CH_3Zn\end{matrix}\right\}\Theta + 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + CH_4 + \left.\begin{matrix}Zn\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$ zersetzt:

0,0795 grm. Substanz lieferten 10,5 C.C. Sumpfgas (reducirt), während die Theorie 11,66 C.C. verlangt.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt indessen die Zersetzung nur schwierig, da die Substanz von Wasser nicht befeuchtet wird.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Zinkmethyl gleich den vielen anderen metallorganischen Verbindungen einen als Radical fungirenden Rest $[(\mathrm{CH_3})'\overset{\prime\prime}{\mathrm{Zn}}]'$ geben kann.

Weiter wird man durch die Ergebnisse meiner Versuche zu der Vermuthung geführt, dass die Ansicht welche Frankland und Kolbe über die Natur des bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther entstehenden zinkhaltenden Products haben [1]) kaum richtig sein kann. Nach den Angaben von Frankland entwickelt dieses Product mit Wasser Ströme von Aethylwasserstoffgas; diese Reaction lässt sich aber nicht erklären, so lange man nicht in der genannten Substanz die Anwesenheit des mit dem Zink direct zusammenhängenden Aethyls annimmt. Bei der Annahme aber — in der von Frankland erhaltenen Substanz sei der Wasserstoff des Oxyds nicht durch Zink, sondern durch die Gruppe $(\mathrm{C_2H_5Zn})'$ substituirt, lässt sich die Bildung dieses Körpers und seine Zersetzung mit Wasser leicht erklären. — Man hat nämlich:

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{C\Theta,(C_2H_5)\Theta}\\ \mathrm{C\Theta\,(C_2H_5)\Theta}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Zn}\right) = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{(C_2H_5Zn)'}\\ \mathrm{C(C_2H_5)(C_2H_5)}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{(C_2H_5Zn)'}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta$$

und

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{(C_2H_5Zn)'}\\ \mathrm{C(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. + 2\mathrm{H_2\Theta} = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{Zn}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{C_2H_6}$$

Aendert man den Versuch in der Weise ab, dass man auf den Oxalsäuremethyläther Zinkäthyl einwirken lässt, so werden wohl bei der der ersten Gleichung entsprechenden Metamorphose die Körper $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{(C_2H_5Zn)}\\ \mathrm{C(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$ und $\left.\begin{matrix}\mathrm{(C_2H_5Zn)}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right\}\Theta$ entstehen.

Kasan, den 31. Mai/12. Juni 1864.

1) Diese Zeitschrift VI. 182. und VII. S. 35.

I.

# Ueber die Analyse von Doppelcyaniden durch unterschwefligsauren Baryt.

Von Dr *A. Froehde*.

Eingesandt am 26. Juni 1864.

Die Analyse zusammengesetzter Cyanverbindungen lässt sich, wie ich unlängst gezeigt habe, durch Schmelzen derselben mit unterschwefligsaurem Natron ausführen, wobei jedoch die Bestimmung des Natrons unmöglich ist.

Wie zu erwarten stand, ist die Bestimmung des Natrons und der fixen Alkalien überhaupt, sowie die der Magnesia leicht mit Hülfe des unterschwefligsauren Baryts zu bewerkstelligen. Zur Prüfung dieser Methode wurden folgende Versuche angestellt.

0,388 Kaliumeisencyanid wurden mit 1,8 unterschwefligsaurem Baryt in einem Porzellantiegel gemengt und zugedeckt erhitzt; die Mischung schwärzte sich bald durch Bildung von Schwefeleisen, es verflüchtigte sich Schwefel, und beim Zutritt der Luft fing zuletzt das Schwefelcyan an zu verbrennen. Nach der vollständigen Zersetzung der Cyandoppelverbindung wurde die schwärzliche Masse mit Wasser übergossen und zur Abscheidung des Schwefeleisens einige Zeit stehen gelassen, als dann die Lösung, die nach Schwefelalkali riecht, filtrirt, zur Abscheidung des Schwefels und Baryts und zur Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, von Neuem filtrirt, die Flüssigkeit eingedampft, geglüht, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und gewogen. Es wurden 0,303 schwefelsaures Kali oder 35,41 Proc. Kalium und aus dem Schwefeleisen 0,094 Oxyd = 17,18 Proc. Eisen erhalten; die Theorie verlangt von jenem 35,56 Proc., von diesem 17,00.

Ein anderer Versuch mit einer unzureichenden Menge von Barytsalz ergab eine unvollständige Zersetzung des Cyanids, das Schwefeleisen setzte sich schwer ab, die filtrirte Lösung bläute sich nach dem Zusatz von Schwefelsäure: das schwefelsaure Kali enthielt noch Eisen, welches aber durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak und Glühen als Oxyd entfernt werden konnte.

0,755 Blutlaugensalz mit 3,5 Barytsalz geschmolzen in Wasser gelöst und zur Verhütung der Oxydation des Schwefeleisens mit Ammoniak versetzt, ergaben 0,618 schwefelsaures Kali = 36,39 Proc. Kalium und 0,144 Eisenoxyd = 13,35 Eisen; berechnet 36,97 Kalium und 13,27 Eisen.

Leichter und bequemer als mit Schwefelsäure lässt sich das Alkalimetall in Cyanverbindungen durrh seine Ueberführung in Chlormetall bestimmen.

1,000 Blutlaugensalz wurden mit 3,71 unterschwefligsaurem Baryt erhitzt, die schwärzliche Masse mit Wasser behandelt, die geringe Menge von löslichem Barytsalz mit schwefelsaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, eingedampft und unter Zusatz von Chlorammonium geglüht. Erhalten wurden 0,710 Chlorkalium = 37,16 Proc. Kalium und 0,194 Eisenoxyd = 13,30 Eisen

Man hat also zur Analyse von Doppelcyanverbindungen folgendermaassen zu verfahren.

Die Cyanverbindung wird, gut gemengt mit der 4 bis 5fachen Menge unterschwefligsauren Baryts im zugedeckten Porzellantiegel über der einfachen Spirituslampe oder schwachen Gasflamme bis zur vollständigen Ueberführung der Cyanmetalle in Schwefelverbindungen erhitzt. Das Ende der Operation zeigt sich dadurch, dass beim Lüften des Deckels das Schwefelcyan durch den Sauerstoff der Luft zu verbrennen anfängt. Die Masse, die sich übrigens leicht aus dem Tiegel nehmen lässt, wird mit Wasser übergossen, durch einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak die geringen Mengen gelöster Barytsalze gefällt und filtrirt.

Aus dem Rückstand zieht man die Schwefelmetalle durch Salzsäureund Salpetersäure aus und bestimmt oder trennt die Metalloxyde nach bekannten Methoden. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure, dampft ein, wobei sich die Schwefelcyanwasserstoffsäure grösstentheils verflüchtigt, versetzt mit Chlorammonium, um das schwefelsaure Alkali in Chlormetall zu verwandeln, und glüht. Kali, Natron, Magnesia trennt und bestimmt man nach bekannten Methoden.

Voraussichtlich ist die Methode auch auf Platincyanverbindungen anwendbar.

Um Fehler zu vermeiden, muss der von Natronsalz freie unterschwefligsaure Baryt gut gemischt mit der Cyanverbindung werden, so dass kein Theil von letzterer der Zersetzung entgeht. Indess kann, wenn eine blaue Färbung nach dem Zusatz von Schwefelsäure eine unvollständige Zersetzung verräth, die Analyse noch zu Ende geführt werden, da durch das nachfolgende Glühen mit Ammoniaksalzen die geringen Mengen unzersetzter Cyanverbindung vollständig in Eisenoxyd und schwefelsaures Alkali übergeführt werden. Man wiegt in diesem Falle das Gemenge beider,

zieht hiervon das Gewicht des Eisenoxyds, welches bei der Lösung in Wasser zurückbleibt ab, zählt es dem gefundenen zu und erhält nach Abzug des Eisenoxyds vom schwefelsauren Alkali das letztere aus der Differenz.

Der unterschwefligsaure Baryt lässt sich auch, wenn man Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium vermeiden will, bei der qualitativen Analyse zur Abscheidung der Schwefelmetalle beim Nachweis der Alkalien anwenden und kann zu Reactionen im Kolben oder vor dem Löthrohr bei manchen Mineralien dienen, wenn man das wasserhaltige unterschwefligsaure Natron vermeiden will.

---

## II.

## Betrachtungen über den Ursprung der höheren Glieder der Alkoholreihe bei der Gährung.

Die Frage, woraus die Alkohole von höherem Atomgewicht ihre Entstehung nehmen, erregt, seitdem durch die Forschungen von Pasteur, Wurtz, Berthelot erwiesen ist, dass Alkohole der Aethylreihe von gleicher Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben, ein erneutes Interesse.

Man denkt sich, wie den Aethylalkohol, auch die übrigen aus dem Zucker entstanden und giebt beispielsweise für den Amylalkohol folgende Gleichung:

$$5\ C_{12}H_{12}O_{12} = 4\ C_{10}H_{12}O_2 + 10\ C_2O_4 + 6\ H_2O_2.$$

Abgesehen aber davon, dass diese Gleichung es unbegreiflich lässt, warum nicht, wie zu erwarten steht, Amylalkohol in grösserer Menge als Aethylalkohol gebildet wird, und warum nicht diese Spaltung des Zuckers leichter stattfindet, als jene weitergehende in gewöhnlichen Alkohol und Kohlensäure, erklärt dieselbe keineswegs die Bildung höherer Glieder der Alkoholreihe und macht schon die Entstehung des Caproylalkohols schwer erklärlich. Da es nämlich durch Erlenmeyer und Wanklyn[1]) erwiesen ist

1) Jahresbericht für 1861. S. 731.

dass durch Destillation von Mannit mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom Jodcaproyl (Hexyljodür) nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 11\ HJ = C_{12}H_{13}J + 6\ H_2O_2 + 5\ J_2$$

entsteht, dass also der Mannit das Radical Caproyl oder das entferntere Radical $C_{12}H_6$ enthält, und da man auch den Zucker auf den Mannit beziehen muss, weil er durch Reduction mit Natriumamalgam, wie Linnemann [1]) gezeigt hat, in Mannit übergeht, so ist es schlechterdings unzulässlich, ein Radical mit höherem Kohlenstofffactor als $C_{12}$ im Zucker anzunehmen. Zwar sind Gründe vorhanden, die Formel des Zuckers zu verdoppeln, wie diess Gerhardt thut, aber keineswegs kann man damit ein anderes Radical als mit dem Kohlenstoffactor $C_{12}$ setzen.

Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass bei jeder geistigen Gährung eine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet, wie bei der Buttersäure- und schleimigen Gährung. Ausser den bekannten Thatsachen lassen sich dafür noch folgende zwei anführen Erstens zeigen die an salpetersauren Salzen reichen Melassen von der Rübenzuckerfabrikation bekanntlich eine eigenthümliche, von der Entwickelung salpetriger Dämpfe begleite Gährung, die sogenannte salpetrige Gährung, welche sich nach Pasteur [2]) durch die Einwirkung des sich hierbei entwickelnden Wasserstoffs auf die vorhandenen salpetersauren Salze erklärt, da bei dieser Gährung neben dem Alkoholgährungsferment noch Milchsäuregährungsferment thätig ist, das die Entwickelung von Wasserstoff verursacht. Bei der Gährung des Krapps, die durch Hefe eingeleitet wird, findet ebenfalls Entbindung von Wasserstoff statt, der das Alizarin in Purpurin überführt nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_6O_6 + 2\ H_2O_2 = C_{18}H_6O_6 + C_2O_4 + 2\ H_2.$$

Die Reduction geht sogar soweit, dass sich Kohlenwasserstoffe bilden. Denn nach Jeanjan [3]) ist im Fuselöl des Krappweingeists ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ von der Formel des Terpen-

1) Ann. Chem. Pharm. XXIII 136.

2) Jahresbericht 1859 S. 553.

3) Jahresbericht 1856 S. 526.

tinöls und eine kampherartige Substanz von der Zusammensetzung des Camphols $C_{20}H_{18}O_2$ enthalten, deren Entstehung folgende Formeln veranschaulichen:

$$C_{20}H_6O_6 + 16\,H = C_{20}H_{16} + 3\,H_2O_2 = C_{20}H_{18}O_2 = 2\,H_2O_2$$

$$\text{und } 10\,(C_{20}H_6O_6) + 16\,H_2O_2 = 8\,C_{18}H_6O_6 + C_{20}H_{16} + C_{20}H_{18}O_2 + 8\,C_2O_4 + 5\,H_2O_2.$$

Wenn daher bei der geistigen Gährung Reductionen in geringem Umfange stattfinden, so lässt sich hierdurch die Entstehung des Amyl- und Caproylalkohols aus dem Zucker durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 3\,H_2 = C_{10}H_{12}O_2 + C_2O_4 + 3\,H_2O_2$$

$$\text{und } C_{12}H_{12}O_{12} + 6\,H_2 = C_{12}H_{14}O_2 + 5\,H_2O_2.$$

Hierdurch lässt sich indess die Bildung höherer Glieder der Alkoholreihe: $C_{16}H_{18}O_2$, $C_{20}H_{22}O_2$ durchaus nicht erklären; es muss eine andere Entstehungsweise für diese Alkohole geben.

Eine solche würde sich gefunden haben, wenn in den Substanzen, die der Gährung unterworfen werden, Ricinusölsäure oder mit dieser homologe Oelsäuren vorkämen; woraus dann sich nach der bekannten Spaltung durch Kalihydrat ein Alkohol bilden würde:

$$C_{36}H_{34}O_6 + 2\,H_2O_2 = C_{16}H_{18}O_2 + C_{20}H_{18}O_8 + H_2.$$

Man hat aber in den Gährungsmaterialien bisher nur Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ nachweisen können, z. B. Beckmann [1]) in der getrockneten Gerste eine Säure von der Formel $C_{24}H_{24}O_4$, die sich von der Laurinsäure durch ihren höheren Schmelzpunkt unterscheidet, und Eichhorn [2]) in den Kartoffelschalen die Solanostearinsäure, die Heintz [3]) als ein Gemenge von Palmitin- und Myristicinsäure ansieht. Hierdurch verliert die Annahme einer Spaltung von Homologen der Ricinusölsäure in Alkohole ihre Basis.

Man ist daher gezwungen, eine andere Bildungsweise aufzusuchen und entweder eine Bildung von Alkoholen aus den Fettsäuren oder was wahrscheinlicher ist, aus Albuminaten anzunehmen. Letztere geben bekanntlich mit manchen Oxydationsmitteln

1) Journal f. prakt. Chem. 66 S. 52.
2) Poggendorffs Annalen 87 S. 227.
3) Ebendaselbst. 92.

Aldehyde und Säuren der Ameisensäure- und Benzoësäurereihe. Nun lassen sich aber Aldehyde und Acetone beider Reihe durch Reductionsmittel ohne Schwierigkeit in Alkohole überführen, wie Wurtz [1]) zuerst am Aethylaldehyd gezeigt hat. Was aber durch Reductionsmittel, Jodwasserstoff und Natriumamalgam bewirkt wird, wovon am bekanntesten die Ueberführung von Aepfelsäure, Fumar- und Maleinsäure in Bernsteinsäure und die des Zuckers in Mannit ist, lässt sich auch durch reducirende Gährung vollziehen. Dass nun bei jeder Gährung Reductionserscheinungen, hauptsächlich durch Wasserstoffentbindung stattfinden, wurde oben wahrscheinlich gemacht. Es ist daher wohl möglich, dass die Spaltungsproducte der Albuminate, welche bei der Oxydation Aldehyde geben, durch den Gährungsprozess in Alkohole verwandelt, oder auch, dass die bei der geistigen Gährung entstehenden Fettsäuren, da hierbei, wie Pasteur gezeigt hat, sich Fett bildet, welches aller Wahrscheinlichkeit nach aus den Albuminaten der zerstörten Hefezellen seinen Ursprung nimmt, zu Alkoholen reducirt werden. Wenn dem so ist, so muss sich auch in den Fuselölen Benzylalkohol finden, auf dessen Anwesenheit man bei Untersuchung derselben sein Augenmerk zu richten haben wird.

---

## *F. Wöhler.* Eigenschaften des Kupferchlorürs.

Ann. Chem. Pharm. CXXX 373.

Verf. hat gefunden, dass das in Tetraëdern krystallisirende Kupferchlorür im directen Sonnenlichte schon nach 5 Minuten vollkommen dunkel kupferfarben und metallglänzend wird, so dass man es im Sonnenlicht betrachtet für metallisches Kupfer halten könnte. Das Chlorür muss sich dabei in wässriger Schwefligsäure befinden, um die Oxydation zu verhüten. Die Säure selbst wirkt nicht mit, denn die Veränderung geht auch unter Wasser vor sich. Auf das geschmolzene trockene Chlorür wirkt das Licht nicht ein.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXXIII 140.

Bei starker Vergrösserung sind die nur oberflächlich veränderten kupferfarbigen Blättchen mit bläulicher Farbe durchscheinend. Sie oxydiren sich an der Luft ebenso rasch wie im farblosen Zustand zu grünem Oxychlorid und da sie mit Kali gelbes Oxydulhydrat liefern, so hält sie Verf. für ein Oxychlorür, entstanden durch Bildung von Chlorwasserstoff.

Als zweckmässigste Darstellung des krystallinischen Kupferchlorürs, die auch als Vorlesungsversuch dienen kann empfiehlt Verf. gleiche Aequivalente Kupfervitriol und Kochsalz in der geringsten Menge Wasser zu lösen und Schwefligsäuregas einzuleiten. Das aus kleinen Tetraëdern bestehende Krystallmehl muss mit wässriger Schwefligsäure durch Decantiren ausgewaschen werden.

Mit reinem Wasser lässt es sich nicht ohne Veränderung auswaschen, es wird erst gelb, dann hellbraun oder violett. In siedendem Wasser wird es erst gelb, dann lebhaft ziegelroth. Auch diese Substanz, welche nach Verf. wahrscheinlich ein Oxychlorürhydrat ist, wird nach kurzer Zeit an der Luft grün.

---

## Aus der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe vom 9. Juni.

Herr Prof. Hlasiwetz überreicht eine, in Gemeinschaft mit Dr. Pfaundler ausgeführte Untersuchung über das Morin, Maclurin und Quercetin und den Zusammenhang dieser Substanzen untereinander, deren hauptsächlichste Resultate sind:

Morin. Die Formel des wasserfreien Morins ergab sich zu $C_{24}H_8O_{10}$; diesem entspricht ein Morinhydrat $= C_{24}H_8O_{10} + 2HO$. Die letztere Formel ist controlirt durch Verbindungen des Morins mit Kali, Natron, Baryt, Zinkoxyd und durch ein Substitutionsproduct mit Brom.

Das Morin verwandelt sich unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffes in saurer alkoholischer Lösung in eine isomere

Modification von purpurrother Farbe (Isomorin), welche sehr leicht durch Alkalien und Temperatureinflüsse in Morin zurückverwandelt werden kann.

Wirkt der Wasserstoff in alkalischer Lösung auf Morin, so geht es gänzlich und ohne Bildung eines zweiten Products in Phloroglucin über. $C_{24}H_{10}O_{12} + 2\,H = 2\,(C_{12}H_6O_6)$.

Dieselbe Veränderung erfährt es durch schmelzendes Kali, wobei sich noch etwas Oxalsäure bildet.

Maclurin. Von diesem in einer früheren Untersuchung der Verf. als eine in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegbare Verbindung beschriebenen Körper wurde durch Behandlung mit Schwefelsäure und Zink ein neues interessantes Zersetzungsproduct erhalten, dem die Verff. den Namen Machromin geben. Es entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,\underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure}} + 4\,H = \underbrace{C_{28}H_{10}O_{10}}_{\text{Machromin.}} + 6\,HO$$

Neben demselben findet sich Phloroglucin.

Dieses Product, dessen Reindarstellung gewisse Vorsichtsmassregeln erfordert, ist weiss, krystallisirt und hat die Eigenthümlichkeit, sehr leicht durch Licht, Wärme und Oxydationseinflüsse blau zu werden, und zuletzt einen indigblauen, amorphen Körper zu liefern, welcher wasserstoffärmer ist. Es giebt ausserdem einige prägnante Farbenreactionen.

Ganz anders wirkt der Wasserstoff auf Maclurin in alkalischer Lösung. Neben Phloroglucin wird hierbei ein nicht krystallisirt zu erhaltendes Product gebildet, welches nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_6O_8)}_{\text{Protocatechus.}} + 6\,H = \underbrace{C_{28}H_{12}O_{10}}_{\text{Neues Product.}} + 6\,HO$$

entstanden gedacht werden kann.

Quercetin. Dasselbe liefert bei der Zersetzung mit Aetzkali in der Hitze je nach der Dauer der Einwirkung:

1. Quercetinsäure $C_{30}H_{10}O_{14}$.

Diese, schon früher beschriebene, neuerdings untersuchte und anders formulirte Verbindung zerfällt bei weiterer Behandlung mit Kali nach dem Schema:

$$\underbrace{C_{30}H_{10}O_{14}}_{\text{Quercetins.}} + 2\,HO + 2\,O = \underbrace{C_{16}H_6O_{10}}_{\text{Quercimerins.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechus.}}$$

2. Quercimerinsäure $C_{16}H_6O_{10}$. Die meisten Farbenreactionen der Quercetinsäure kommen auch dieser Säure zu, so besonders das Purpurrothwerden der alkalischen Lösung an der Luft und die blaue Färbung mit Eisenchlorid; das für ihre Zusammensetzung bezeichnendste Verhalten ist das gegen schmelzendes Alkali. Dadurch zerfällt sie:

$$\underbrace{C_{16}H_6O_{10}}_{\text{Quercimerins.}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechus.}} + C_2O_4$$

3. Protocatechusäure $C_{14}H_6O_8$ ist ein constantes Zersetzungsproduct des Quercetins, der Quercetinsäure und der Quercimerinsäure, wenn man die Behandlung dieser Verbindungen mit Aetzalkalien in der Hitze so lange fortsetzt, bis Proben der Schmelze im Wasser gelöst nicht mehr roth werden.

4. Phloroglucin $C_{12}H_6O_6$. Seine aus dem Quercetin erhaltene Menge ist wechselnd, je nach der Dauer des Schmelzens, und am grössten, je länger dieses gedauert hatte.

5. Paradatiscetin $C_{30}H_{10}O_{12}$. Eine Verbindung, die wegen ihrer Isomerie mit dem Datiscetin diesen Namen erhalten hat. Sie ist von gelblicher Farbe, schön krystallisirt, verbindet sich nach Art schwacher Säuren mit Basen und liefert mit Kali geschmolzen neuerdings Phloroglucin.

6. Ein Product, welches nicht isolirt werden konnte, möglicherweise ein secundäres eines der beschriebenen.

Es befindet sich in den Mutterlaugen, aus denen das Phloroglucin auskrystallisirt ist, und ist leicht erkennbar an einer schön violetten Färbung, die mit kohlensaurem Natron, und einer prächtig indigblauen Farbe, die mit concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Mehrere Reactionen und Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, die in der Abhandlung genauer hervorgehoben sind, bestimmen die Verff. das Morin als präformirten Bestandtheil des Quercetins anzunehmen. — Dieses vorausgesetzt lassen sich mit Ausnahme der Bildung des Paradatiscetins die anderen entstehenden Producte leicht erklären, wenn man dem Quercetin die Formel

$$\underbrace{C_{24}H_8O_{10}}_{\text{Morin}} + \underbrace{C_{30}H_{10}O_{14}}_{\text{Quercetins.}} = \underbrace{C_{54}H_{18}O_{24}}_{\text{Quercetin}}$$ giebt, welche mit

den Analysen desselben und einigen neu dargestellten Verbindungen ganz im Einklange steht.

Dieser Formel entsprechend gestaltet sich die des Quercitrins zu $C_{66}H_{30}O_{34}$, und dieses zerfällt mit Säuren in Isodulcit und Quercetin:

$$\underbrace{C_{66}H_{30}O_{34}}_{\text{Quercitrin}} + 2\,HO \quad \underbrace{C_{54}H_{18}O_{24}}_{\text{Quercetin}} + \underbrace{C_{12}H_{14}O_{12}}_{\text{Isodulcit.}}$$

Das Paradatiscetin ist ein Körper, dessen Entstehung so wechselnd ist, dass, zumal eine Quercetinformel, die gleichmässig alle übrigen Producte erklären müsste, höher wäre, als die Quercetinverbindungen gestatten, die Verff. seine Bildung vorläufig unerklärt lassen.

Sie machen darauf aufmerksam, dass eine Verbindung des Datiscins mit Quercitrin denkbar ist, welcher es seine Entstehung verdanken könnte, denn es wäre möglich, dass Datiscetin und Paradatiscetin identisch seien. Beide Körper sind ferner isomer mit dem Luteolin.

Ausser diesen genannten Producten beschreiben die Verff noch zwei, welche aus Quercetin durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs entstehen. — Das eine derselben, eine schwache Säure, entspricht der Formel $C_{14}H_8O_6$, und seine Entstehung ist:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechus.}} + 4\,H = C_{14}H_8O_6 + 2\,HO$$

Bei der Oxydation mit Kalihydrat liefert es wieder Protocatechusäure. Das zweite, von dem ersteren schon durch seine Löslichkeitsverhältnisse wesentlich unterschieden, und dadurch trennbar, liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die Analysen dieser Verbindung lassen mehrere Formeln zu; mit Berücksichtigung ihrer Zersetzung wäre $C_{26}H_{12}O_{10}$ annehmbar. Diese zerfiele:

$$\underbrace{C_{26}H_{12}O_{10}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechus.}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Zum Schluss heben die Verff. die unzweifelhaft grosse Bedeutung des Quercitrins, des Phloroglucins und der Protocatechusäure hervor, die nachgerade zu den verbreitetsten Körpern des Pflanzenreichs gezählt werden müssen, und knüpfen daran einige Andeutungen für spätere chemische und physiologische Untersuchungen.

---

## A. Wurtz Ueber die Oxydationsproducte des Amylenhydrats und über die Isomerie der Alkohole.

Compt. rend. LVIII, 971.

Wenn man Amylenhydrat mit einer mittelmässig concentrirten Mischung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure schüttelt, so findet Erhitzung statt, indem sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbt, es destilliren flüchtige Producte über. Wenn man zur Beendigung der Reaction die Flüssigkeit erhitzt, so färbt sie sich grün und es entwickelt sich gleichzeitig Kohlensäure aus ihr. Das Destillat besteht aus einem wässrigen und einem darüber geschichteten ätherischen Theil. Wenn man die Destillation noch weiter fortsetzt, so geht eine bemerkenswerthe Menge von Essigsäure und eine kleine Menge einer höheren Säure, wahrscheinlich Propionsäure über.

Die in Wasser unlösliche leichtere Schicht mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt theilt sich in zwei Partien, deren eine sich löst und ein Gemisch von Ketonen darstellt, während eine andere ungelöst bleibt.

Aus der letzteren kann man nach dem Trocknen mit Chlorcalcium drei Producte abscheiden.

Das erstere siedet unterhalb 50°, es ist Amylen.

Das zweite siedet zwischen 93° und 98° und besitzt die Zusammensetzung des Butylenhydrats.

Das dritte destillirt zwischen 102° und 110°, es ist unangegriffenes Amylenhydrat.

Bei einer Operation, bei welcher man 34 grm. Amylenhydrat von dem Siedepunkt 102° bis 110° behandelt hatte mit einer Lösung von 50 grm. doppeltchromsaurem Kali und 55 grm. Schwefelsäure erhielt man 15 grm. in saurem schwefligsauren Kali unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation lieferte:

2 grm. Amylen
nahezu 4 „ einer zwischen 93° und 98° siedenden
und 5 „ einer über diesem Punkt destillirenden Flüssigkeit.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass die Flüssigkeit von dem Siedepunkt und der Zusammensetzung des Butylenhydrats durch Oxydation des Amylenhydrats gebildet wurde, indem dieses $CH_2$ verlor. Uebrigens kann ich nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass es sich wirklich so verhält.

Wenn man in der Kälte die Lösung in saurem schwefligsauren Kali mit trocknem kohlensauren Kali übersättigt und der Destillation unterwirft, so erhält man ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat. Durch Zusatz von trocknem kohlensauren Kali zu der unteren wässrigen Schicht scheidet man daraus eine weitere unlösliche Schicht ab. Dieses unlösliche Product ist eine Mischung von Ketonen oder analoger Körper, welche zwischen 60° und 100° sieden.

Ich habe daraus eine Flüssigkeit abgeschieden, welche zwischen 57° und 59° siedet und genau den Geruch und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Acetons zeigte. Sie löste sich vollkommen in Wasser und bildete mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirte Verbindung.

Ich muss bemerken, dass die Quantität der aus der sauren schwefligsauren Natronlösung abgeschiedenen Flüssigkeit sehr gering war und dass es mir nicht gelungen ist daraus ein anderes über 60° siedendes Keton im Zustand vollkommener Reinheit abzuscheiden, wiewohl Siedpunkt und Analyse die Anwesenheit eines solchen Products anzeigten.

Wenn wir nun die Kohlensäure und das Butylenhydrat unberücksicht lassen, so waren die Hauptproducte der Oxydation des Amylenhydrats in erster Linie Essigsäure, in zweiter Linie eine kleine Menge Aceton und höhere Ketone.

Ich habe nachgewiesen, dass das Amylen selbst die gleichen Producte lieferte. Wenn man Amylen während einiger Tage mit einer sehr verdünnten Lösung von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure mit aufsteigendem Kühler erhitzt, so kann man die Bildung einer verhältnissmässig bedeutenden Menge Essigsäure und einer klei-

nen Quantität Aceton beobachten. Damit das Aceton nicht vollständig verschwindet, ist es gut die Operation jeden Tag zu unterbrechen, eine kleine Menge Flüssigkeit abzudestilliren und das zuletzt Uebergehende mit einer Lösung von saurem schwefligsauen Natron zu schütteln. Ich konnte so aus der Lösung des letzteren eine sehr kleine Quantität einer Flüssigkeit sammeln, welche von Wasser in allen Verhältnissen gelöst wurde und genau den Geruch des Acetons besass, die sich mit saurem schwefligsauren Salz erhitzte und eine krystallinische Verbindung bildete.

Ich füge hinzu, dass dieser Versuch zweimal wiederholt wurde und dass das angewandte Amylen bei 35° siedete und zweimal über Natrium rectificirt wurde.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass das Amylen ungefähr dieselben Producte bei der Oxydation liefert, wie das Amylenhydrat.

Ich bemerke zum Schluss, dass ich den Pseudoamylalkohol, welchen ich entdeckt habe, indem ich ihn Amylenhydrat nannte, nicht betrachtet haben wollte als eine binäre Verbindung von Amylen mit Wasser im dualistischen Sinne. Ich will noch einmal auseinandersetzen, wie ich die Isomerie des Amylenhydrats mit dem Amylalkohol auffasse. In dem letzteren sind 5 Atome Kohlenstoff in directer Verbindung mit 11 Atomen Wasserstoff die zwölfte Affinitätseinheit, welche in den 5 Atomen Kohlenstoff noch zu sättigen ist, ist mit dem zweiatomigen Sauerstoff verbunden, welcher mit dem letzten Atome Wasserstoff (dem typischen Wasserstoff) in Verbindung steht und so die Sättigung vervollständigt.

Die Formeln

$$C_5H_{11}OH \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}O$$

drücken diese Beziehungen vollkommen aus.

Man kann annehmen, dass in dem Amylenhydrat das elfte Atom Wasserstoff weniger stark gebunden ist als das correspondirende in der Gruppe $C_5H_{11}$. Dieses elfte Atom Wasserstoff ist dasjenige, welches der Jodwasserstoff an das Amylen fixirte, als er sich damit verband:

$$C_5H_{10} \, . \, HJ.$$

In dem Hydrat:

$$C_5H_{10} \,.\, H(OH),$$

wo die Gruppe OH das Jod des Jodhydrats substituirt. Dieses elfte Atom Wasserstoff macht in gewisser Art einen Bestandtheil des Radicals aus, es sättigt die Affinitäten eines gewissen Atoms Kohlenstoff, aber da es sich davon ziemlich leicht, viel leichter als das correspondirende Atom Wasserstoff in der Gruppe $C_5H_{11}$ trennt, so verhält sich die Sache so, als wenn dieses elfte Atom Wasserstoff mit der ganzen Gruppe Amylen in Verbindung stünde, deren Atomigkeit sich so um eine Einheit reducirt.

Diese Anschauungsweise ist durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}[(C_5H_{10})''H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$$

welche verständlich macht, dass das Amylenhydrat nicht im wahren Sinne des Wortes eine binäre Verbindung von Wasser mit Amylen ist (das Wasser existirt darin nicht fertig gebildet), sondern dass sich das Molekül sehr leicht spaltet in dem Sinne, wie es der Name angiebt.

---

## *E. Reboul.* Ueber die Bromüre und Bromhydrate des Valerylens.

Compt. rend. LVIII, 974.

Man weiss durch Berthelot, dass das Acetylen 2 Atome Brom aufnehmen und das Bromür $C_4H_2Br_2$ bilden kann; aber ich habe dargethan, dass dieses Bromür keineswegs die vollkommen gesättigte Verbindung des Acetylens mit Brom darstellt, weil bei einem Ueberschuss von Brom 4 Atome desselben fixirt werden und so die Verbindung $C_4H_2Br_4$ entsteht, in welcher alle Affinitäten des Acetylens gesättigt sind. Obgleich man nun aus dieser Beobachtung schliessen könnte, dass das Acetylen sowohl als auch die Homologen desselben 4atomig sind, so schien es mir doch von Nutzen zu sein einen Beweis dafür zu liefern bei einem Glied der Reihe, welches möglichst weit von dem Acetylen entfernt steht. Für diesen Augenblick ist dieses Glied das Valerylen $C_{10}H_8$,

welches überdiess, wie ich schon angegeben habe, weder mit dem Acetylen noch mit dem Amylen die Eigenschaft theilt mit Hülfe von ammoniakalischem Kupferchlorür eine Kupferverbindung zu liefern.

Das Valerylen bildet in der That mit dem Brom zwei verschiedene Bromüre ein Dibromür $C_{10}H_8Br_2$ und ein Tetrabromür $C_{10}H_8Br_4$ beides Flüssigkeiten, welche isomer sind mit Bibromamylen und Bibromamylenbromür.

Mit Bromwasserstoff bildet das Valerylen in gleicher Weise zwei verschiedene Verbindungen ein Monobromhydrat und ein Dibromhydrat, isomer mit dem Monobromamylen und mit dem Amylenbromür.

Endlich giebt es eine intermediäre Verbindung $C_{10}H_8'''' \left\{ \begin{matrix} HBr \\ Br_2 \end{matrix} \right\}$ zwischen dem Tetrabromür und dem Dibromhydrat, welche ebenfalls eine vollständige Sättigung des Valerylens repräsentirt. Dieses Bromobromhydrat ist isomer mit dem Monobromamylenbromür.

Wenn man dieses Verhalten des Valerylens mit dem des Allyls vergleicht, so lässt sich nicht verkennen, dass zwischen beiden ein vollkommener Parallelismus existirt. Das Allyl $C_{12}H_{10}$ fixirt 4 Atome Brom und wie Wurtz gezeigt hat bildet es mit Jodwasserstoff ein Mono- und ein Dijodhydrat.

Aber dennoch ist es nicht möglich, dass das Allyl das nächst höhere Homologe des Valerylens ist. Alle die Anomalien, welche seine Geschichte darbietet, wenn man es als ein Carbür $\left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\}$ analog mit dem Methyl und Aethyl betrachtet, würden sonst verschwinden.

Sein Siedepunkt (59°) scheint ein wenig zu niedrig, die directe Darstellung desselben aus Monobromhexylen, würde, wenn sie möglich ist, die Frage entscheiden.

*Bromhydrate des Valerylens.* Wenn man Valerylen öfters mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Bromwasserstoff schüttelt, so erhitzt sich die Flüssigkeit, indem sich das Carbür roth färbt. Fügt man jetzt alkalisches Wasser hinzu, um das gebildete schwere

Oel zu waschen und unterwirft es dann der fractionirten Destillation, so lassen sich 2 Producte sammeln.

Das erste in bei weitem grösster Menge vorhandene destillirt gegen 112° und stellt das Monobromhydrat dar; es siedet etwas früher als sein Isomeres das Monobromamylen, dessen Siedepunkt bei 115° liegt, und unterscheidet sich ganz besonders dadurch von dem letzteren, dass es direct 2 Atome Brom aufnimmt und damit eine *Flüssigkeit* $C_{10}H_8\begin{cases}HBr\\Br_2\end{cases}$ bildet, während das Monobromamylen unter gleichen Bedingungen einen krystallisirten Körper erzeugt das Monobromamylenbromür $C_{10}H_9BrBr_2$.

Das zweite Product siedet gegen 170° bis 175°, es ist ein Dibromhydrat $C_{10}H_8\begin{cases}HBr\\HBr\end{cases}$, flüssig und isomer mit dem Amylenbromür.

*Bromüre des Valerylens.* Wenn man in eine kleine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Menge Valerylen tropfenweise Brom einfallen lässt und damit aufhört, ehe sich die Flüssigkeit anfängt roth zu färben, wenn man dann eine neue Quantität Valerylen zugiebt und hierauf wieder Brom und so fortfährt, bis man in dem Bereich einer grossen Menge Valerylenbromür operirt, um die sehr energische Wirkung etwas zu mässigen, so erhält man ein sehr schweres Oel, welches ein Gemisch von Di- und Tetrabromür in variabeln Verhältnissen darstellt. Wenn man die Reaction in dem Augenblick unterbricht, wo die Entfärbung des Broms nicht mehr sofort erfolgt, so ist die Menge des ersten vorherrschend. Nach hinreichend langer Zeit der Einwirkung im Schatten erhält man im Gegentheil nur Tetrabromür, indem sich gleichzeitig ein geringer Dampf von Bromwasserstoff entwickelt, herrührend von einer weiteren Wirkung von Brom auf das Tetrabromür. In der Sonne ist die Ueberführung des Valerylens in Tetrabromür innerhalb 1 bis 2 Stunden vollendet, aber es entwickeln sich dabei bedeutende Mengen von HBr, und es setzen sich bald nach dem Waschen und Trocknen des Oeles kleine Mengen von Krystallen an, welche das Derivat $(C_{10}H_7Br)'''Br_4$ darstellen.

Man kann also durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf Valerylen folgende Producte erhalten:

1) Ein Tetrabromür $C_{10}H_8''''Br_4$, das selbst noch bei 10° flüssig ist.

2) Ein Monobromtetrabromür $(C_{10}H_7Br)''''Br_4$, (a) welches in warzenförmigen Krystallen erscheint, die aus rhomboidalen nach allen Richtungen durchwachsenen Tafeln bestehen. Es ist ziemlich löslich in Aether, schmelzbar, und ohne merkliche Zersetzung flüchtig.

Das Dibromür $C_{10}H_8Br_2$ erzeugt sich nicht im reinen Zustande durch directe Vereinigung; wenn man aber eine Portion Valerylenbromür, welche mit möglichst wenig Tetrabromür verunreinigt ist, destillirt und den unter 200° übergehenden Theil besonders auffängt und hinreichend rectificirt, so erhält man eine gegen 166° bis 172° siedende Flüssigkeit, welche genau die Zusammensetzung $C_{10}H_8Br_2$ besitzt.

Bringt man diese Flüssigkeit mit Brom in Berührung, so vereinigt sie sich rasch damit, zumal in der Sonne und bildet ein flüssiges Tetrabromür, aus welchem sich, nur wenn man in der Sonne gearbeitet hat, Krystalle eines Monobromtetrabromürs (b) absetzen, die verschieden sind von der Verbindung (a).

Rasch erhitzt verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen und liefert ein weisses krystallinisches Sublimat (das andere giebt einen flüssigen Ring), während einige Spuren von Kohle zurückbleiben. Die Krystallform, das Verhalten in der Wärme und die verschiedene Löslichkeit in Aether setzen die Isomerie dieser beiden bromirten Körper ausser Zweifel. Es geht daraus hervor, dass es in gleicher Weise zwei untereinander und wahrscheinlich mit dem Dibromamylenbromür isomere Tetrabromüre des Valerylens geben muss. Ihre Existenz lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass das eine durch directe Vereinigung von $Br_4$ mit Valerylen, das andere durch successive Aufnahme von $Br_2$ gebildet wird, wie es die folgenden Formeln angeben:

| | |
|---|---|
| $C_{10}H_8''''Br_4$ | $C_{10}H_8Br_2, Br_2$ |
| $(C_{10}H_7Br)''''Br_4$ | $C_{10}H_7Br \cdot Br_2, Br_2$ |
| Monobromtetrabromür (a) | Monobromtetrabromür (b) |

---

*Berthelot.* **Wirkung des Jods und des Jodwasserstoffs auf das Acetylen.**

Compt. rend. LVIII. 977.

1) Jod und Acetylen scheinen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht miteinander zu verbinden, selbst nicht unter dem Einfluss des Sonnen-Lichts. Wenn man sie aber in einem geschlossenen Kolben 15 bis 20 Stunden bei 100° erhitzt, so wird das Acetylen absorbirt und man erhält ein krystallisirtes Jodür, darstellbar durch die Formel:

$$C_4H_2J_2$$

2) Eine gesättigte Jodwasserstofflösung absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Acetylen und bildet ein flüssiges Dijodhydrat:

$$C_4H_2 + 2\,HJ = C_4H_4J_2$$

das ohne besondere Zersetzung bei 182° flüchtig ist

Es ist ungefähr doppelt so schwer als Wasser.

Die Bildung dieses Körpers hat stattgefunden nach der allgemeinen Reaction, welche ich für die Verbindung der Wasserstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ angegeben habe

$$C_{2n}H_{2n} + HJ = C_{2n}H_{2n},\ HJ,$$

und welche seitdem so zahlreiche Anwendungen gefunden hat.

Das Dijodhydrat des Acetylens ist isomer mit dem Aethylenjodür und muss ohne Zweifel isomere Derivate liefern, d. h. einen zweiatomigen Alkohol isomer mit Glycol und entsprechende Aether.

Man wird bemerken, dass das Acetylendijodhydrat weit beständiger ist, als das Aethylenjodür im Gegensatz zu dem, was man über die einatomige Reihe, welche dem Propylen und Amylen und ihren Hydrüren entspricht, jetzt weiss

3) Das Jodür und das Jodhydrat des Acetylens liefern bei der Behandlung mit weingeistigem Kali wieder Acetylen

Das Aethylenjodür erzeugt unter den gleichen Bedingungen eine gewisse Menge Acetylen. Ich erinnere daran, dass Reboul analoge Beobachtungen über die Wirkung des alkoholischen Kalis auf die Bromderivate der beiden Gase Acetylen und Aethylen gemacht hat.

4) Das Acetylen bildet, wenn man es mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bei 100° erhitzt, eine gasförmige oder sehr flüchtige Bromverbindung, welche mit dem überschüssigen Acetylen gemischt bleibt und wie dieses von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt wird: es ist diess wahrscheinlich ein Monobromhydrat $C_4H_3Br$ isomer mit dem Monobromäthylen.

Eine analoge aber chlorhaltige Verbindung findet sich meist immer in dem Acetylen, wenn man es aus der Kupferverbindung mit einem grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoff frei macht.

5) Diese Körper erinnern an die verschiedenen Chlorhydrate des Terpentinöls, das Dichlorhydrat $C_{20}H_{16},(HCl)_2$ und besonders das Monochlorhydrat $C_{20}H_{16}$, HCl; sie sind ebenfalls analog mit einigen Derivaten des Allyls, welche Wurtz kürzlich entdeckt hat.

Die Beziehungen zwischen allen diesen Körpern und den Derivaten, welche leicht nach bekannten Methoden davon abgeleitet werden könnten, sind vergleichbar denen, welche ich vor langer Zeit angegeben habe als existirend sowohl zwischen Trichlorhydrin $C_6H_5Cl_3$ und Epichlorhydrin $C_6H_4Cl_2$ fähig denselben Alkohol das Glycerin zu erzeugen, als auch zwischen dem Propylenbromür $C_6H_6Br_2$ und dem Allyljodür $C_6H_5J$ fähig zwei bestimmt verschiedene Alkohole zu bilden, wovon der eine zweiatomig, der andere einatomig ist.

6) Das Acetylen auf 240° mit Chlorzink erhitzt wird in einen polymeren Körper umgewandelt, dessen Ansehen, Geruch und Beständigkeit an Gastheer erinnern.

---

## *Oppenheim*: Wirkung des Broms und des Jods auf Allylen.

(Compt. rend. LVIII. 1047.)

Die von Berthelot über das Acetylen und von Reboul über das Valerylen mitgetheilten Untersuchungen veranlassen mich zur Veröffentlichung des Anfangs einer Reihe von Versuchen, welche ich mit Allylen vorgenommen habe. Ich habe mich zur Be-

reitung dieses Körpers der Methode von Sawitsch bedient. Das anzuwendende Propylenbromür wurde aus rohem Allyljodür bereitet, ein Prozess, von welchem ich die Mängel mittheilen muss. Der Siedepunkt der erhaltenen Bromüre steigt von 40° bis auf 210° und alle Fractionen enthalten grössere oder geringere Mengen Jod; auch ist es schwer die rationellen Formeln dieser Substanzen aufzustellen. Der grösste Theil dieser unreinen Bromüre, welcher zwischen 120° und 180° siedet, wird beinahe ganz durch alkoholische Kalilösung in Brompropylen übergeführt. Es hat keinen grössern Vortheil, das Propylenbromür mit Allyljodür zu bereiten, als indem man Oelsäure oder Amylalkohol oder Petroleum durch glühende Röhren streichen lässt.

Das Allylen, welches man aus Brompropylen nach der einen oder anderen Methode bereitet, erhalten hat, verbindet sich mit Brom und mit dem Kupfer einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür. Man hat keinen Unterschied gefunden zwischen den Allylenverbindungen, welche aus den zwei verschiedenen Quellen herrührten.

Das gasförmige Allylen ist sehr löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Wasser. Man hat es auffangen müssen in mit concentrirter Kochsalzlösung gefüllten Flaschen.

Wenn man im Schatten Brom tropfenweise einträgt oder als Dampf einleitet in Flaschen, die mit Allylen gefüllt sind, so bildet sich sofort ein klares und durchsichtiges Gemisch von zwei verschiedenen Bromüren.

Operirt man in der Sonne, so entwickelt sich beim ersten Tropfen Brom, der in das Allylen gelangt, Bromwasserstoff und man erhält eine theilweise verkohlte Flüssigkeit, aus welcher die entstandenen Bromüre noch nicht isolirt sind.

Die beiden Bromüre, welche sich im Schatten bilden, können durch Destillation im Vacuum rein erhalten werden: $C_3H_4Br_2$.

Das erste, das Allylendibromür ist eine farblose süss schmeckende Flüssigkeit, deren Dämpfe sehr bedeutend die Augen irritiren. Ihr spec. Gew. bei 0° ist = 2,05. Es siedet an der Luft ohne sich zu zersetzen. Der grösste Theil destillirt bei 132° un-

gefähr, aber die Flüssigkeit, die bei eintretendem Sieden bei 126°, die, welche bei 132° und bei 138° übergeht besteht aus Allylendibromür.

Sein Siedepunkt unterscheidet es vollkommen von seinen beiden Isomeren, dem Dibromglycid (151° bis 152° Reboul) und dem Dibrompropylen (120° Cahours). Es verbindet sich im Schatten mit Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. Das Allylentetrabromür $C_3H_4Br_4$ macht den grössten Theil des Products der Einwirkung von Brom auf Allylen aus. Es ist diess eine farblose Flüssigkeit von ausgesprochenem Kamphergeruch. Bei 0° hat sie ein spec. Gew. von 2, 94. Unter 1 C.M. Druck destillirt sie fast vollständig zwischen 110° und 130°. An der Luft destillirt entwickelt sie Bromwasserstoff. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 225° bis 230° ungefähr, also niedriger als derjenige des Tribromglycids (250° bis 252° Reboul) und nahe bei demjenigen des Dibrompropylenbromürs (226° Cahours). Quecksilber wirkt bei 100° nicht auf das Tetrabromür ein, bei 130° wird es davon vollständig verkohlt.

Jod vereinigt sich schwer mit dem Allylen. Eine mit Glasstöpsel verschlossene Flasche, in welcher 1 Liter Allyen und zwei Aeq. Jod 14 Tage lange dem Sonnenlicht ausgesetzt war, enthielt noch freies Jod und freies Allylen. Am Boden fanden sich einige Tropfen Allylendijodür. Die Bildung dieses Körpers wird nicht erheblich erleichtert, wenn man im Wasserbad erhitzt; aber es ist vortheilhaft das trockene Jod durch eine Lösung entweder in Schwefelkohlenstoff oder in Jodkalium zu ersetzen.

Das Allylendijodür $C_3H_4J_2$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation zersetzt Wenn man Brom hinzufügt, so findet starke Erhitzung statt und man erhält das Allylentetrabromür.

---

*Ad. Wurtz* **Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe.**

Compt. rend. LVIII. 1087.

*Umwandlung des Diallyls in Hexylen.*

In einer früheren Mittheilung erwähnte ich der Einwirkung des Natriums auf das Dijodhydrat des Diallyls und ich bemerkte,

dass sich unter diesen Bedingungen neben einer kleinen Menge Diallyl, die unter Wasserstoffentwicklung frei wird, ein Kohlenwasserstoff bildet, der den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Hexylens zeigt.

Ich wollte eine genügende Menge dieses Kohlenwasserstoffs darstellen, um seine Eigenschaften mit denen des Hexylens von Erlenmeyer und Wanklyn zu vergleichen. Bei einer Operation behandelte ich 80 grm. Dijodhydrat mit einer Legirung von 1 Thl. Natrium und 2 Thln. Zinn. Zu der gepulverten Legirung brachte ich kleine Stücke Natrium, dann das Dijodhydrat und erhitzte in einem Ballon, dem ein durch Kältemischung abgekühltes Schlangenrohr aufgesetzt war.

Nach beendigter Operation destillirte ich aus dem Oelbad und erhitzte mit Natrium in verschlossenem Gefässe. Nach nochmaliger Destillation begann das Sieden bei 60°; das Thermometer stieg jedoch rasch auf 68°. Ich sammelte ungefähr 6 grm. eines Kohlenwasserstoffs, der zwischen 68° und 70° überging. Bei einer anderen Darstellung ging der erste Tropfen bei 68° über und hatte genau die Zusammensetzung des Hexylens, die erhaltenen Zahlen sind:

| | 68° | 68°70° | $C_6H_{12}$ |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,4 | 85,6 | 85,7 |
| Wasserstoff | 14,6 | 14,2 | 14,3 |

Das spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs war 0,6937 bei 0°. Seine Dampfdichte wurde zu 2,989 gefunden; die theoretische Zahl ist 2,908

Nach Erlenmeyer und Wanklyn siedet das Hexylen aus Mannit hei 68° bis 70°. Das spec. Gew. desselben bestimmte ich zu 0,6986 bei 0°.

Der Kohlenwasserstoff vereinigt sich leicht mit Brom. Das entstehende Bromür zersetzt sich bei der Destillation theilweise.

Ich liess essigsaures Silber darauf einwirken und erhielt einen Diessigsäureäther, aus dem ich durch trockenes Kalihydrat eine kleine Menge Hexylglycol darstellen konnte. Der letztere ging bei 205° über und schien mir identisch mit aus dem Hexylen von dem Hexylchlorür $C_6H_{13}Cl$ erhaltenem Hexylglycol.

Ich werde in Kurzem diesen Glycol beschreiben und füge noch bei, dass sein Siedepunkt zwischen 205° und 210° liegt, dass

sein spec. Gew. 0,9669 ist und dass er sich in Wasser, in Alkohol und in Aether löst.

Einige Gramme des durch die Einwirkung des Natriums auf Allyldijodhydrat erhaltenen Kohlenwasserstoffes wurden im Wasserbade mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt. Es bildete sich ein Jodhydrat, das bei der Destillation bei 165° bis 168° überging, und bei der Analyse Zahlen gab, wie sie die Formel $C_6H_{12}JH$ verlangt. Erlenmeyer und Wanklyn geben den Siedepunkt 165° für das durch Jodwasserstoff und Hexylen erhaltene Jodhydrat und 167°,5 für das Jodür oder vielmehr Jodhydrat, das sich direct bei der Reduction des Mannits durch Jodwasserstoff bildet [1]).

Man sieht, dass der beschriebene Kohlenwasserstoff die Eigenschaften des Hexylens zeigt, und dass man, so weit die angestellten Versuche zu schliessen erlauben, die beiden Verbindungen für identisch halten kann.

Neben dem Hexylen bilden sich bei der Einwirkung des Natriums auf Allyldijodhydrat eine oder mehrere Kohlenwasserstoffe von sehr hohem Siedepunkt. Ich erhitzte diese mit Natrium und destillirte; das Thermometer stieg dabei zuletzt über 200°. In dem Gemisch war der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ enthalten, der zwischen 190° und 200° überging. Er bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf das Monojodhydrat $C_6H_{10}HJ$.

$$2C_6H_{11}J + 2Na = 2NaJ + C_{12}H_{22}.$$

Das Monojodhydrat selbst bildet sich bei der Einwirkung des Natriums auf das Dijodhydrat. Man kann sich die verwickelte Reaction durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$C_6H_{10}, H_2J_2 + Na_2 = C_6H_{12} + 2NaJ$$

$$2(C_6H_{10}, H_2J_2) + Na_2 = 2(C_6H_{10}HJ) + 2NaJ + H_2.$$

Ich bemerke noch, dass die Umwandlung des Diallyls in Hexylen eine schon von mir geäusserte Meinung unterstützt, dass sich das Diallyl verhält als ein Glied der nicht gesättigten Reihe $C_nH_{2n-2}$, deren erstes Glied das Acetylen bildet.

---

1) Der Siedepunkt des ersteren ist uncorrigirt, der des letzteren corrigirt. vgl. diese Zeitschr. VI. 285 und 276. E.

## *V. de Luynes.* Ueber das Jodhydrat und Hydrat des Butylens.

Compt. rend. LVIII. 1089.

Die Versuche von Wurtz constatiren einen Fall von Isomerie zwischen dem Jodhydrat und Hydrat des Amylens einerseits und dem Jodür und Oxydhydrat des Amyls andererseits. Ich habe auch angegeben, dass die Derivate des Erythrits das Jodhydrat und das Hydrat des Butylens in gleicher Beziehung zu dem Jodür und dem Oxydhydrat des Butyls stehen. Ich habe die Ehre der Akademie neue Beobachtungen vorzulegen, die diese Analogie vervollständigen.

I. Die Darstellung und Zusammensetzung des Jodhydrats von Butylen habe ich schon mitgetheilt. Seine Eigenschaften sind folgende.

Frisch dargestellt ist es farblos, am Lichte färbt es sich jedoch sehr rasch; es siedet bei 117° bis 118°, hat also denselben Siedepunkt wie Butyljodür; sein spec. Gew. ist bei 0°, 1,681, bei 20° 1,604. Nach Wurtz ist dasjenige des Butyljodürs bei 19° 1,604. Brom greift das Butylenjodhydrat energisch an; es entwickelt sich Jod und Bromwasserstoff und man erhält eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 158° siedet und die nämliche Zusammensetzung hat, wie das Bibromür des Butylens $C_8H_8Br_2$. Es enthält:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 22,14 | 22,27 |
| Wasserstoff | 4, — | 3,7 |
| Brom | | 74,03 |

Chlor wirkt ähnlich; man erhält ein gegen 120° siedendes Product, das ein dem des Wassers sehr nahes spec. Gew. besitzt und Butylenchlorür $C_8H_8Cl_2$ zu sein scheint.

Natrium wirkt bei der Siedetemperatur langsam ein; es entwickelt sich ein Gas, das ich noch nicht näher untersuchte.

Durch wässriges Kali wird es nicht angegriffen; eine alkoholische Lösung von Kali zersetzt es aber, es bildet sich Jodkalium und wenn man bis zum Sieden erhitzt, entweicht Butylen, das über Wasser aufgefangen werden kann; es ist das eine leichte und elegante Methode zur Darstellung dieses Körpers.

Ich sagte, dass Butylenjodhydrat bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber einwirkt; es bildet sich Butylen und Essigsäurebutylenäther.

Der Essigsäurebutylenäther ist ohne Farbe, leichter als Wasser, und hat einen sehr stark aromatischen, angenehmen Geruch, der jedoch von dem entschiedenen Früchtegeruch des Essigsäurebutyläthers durchaus verschieden ist. Er siedet bei 111° bis 113°.

Die Analyse ergiebt

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,5 | 62,1 |
| Wasserstoff | 10,9 | 10,3 |

Silberoxyd und Butylenjodhydrat wirken langsam aufeinander bei gewöhnlicher Temperatur; bei 100° ist die Reaction jedoch vollständig: es bildet sich Jodsilber, Butylen und ein Flüssigkeitsgemenge, das leichter ist als Wasser. Dar Product, das bei 95° u. 100° übergeht, enthält

Kohlenstoff 64,8.
Wasserstoff 13,4.

Butylenhydrat ist zusammengesetzt.

Kohlenstoff 65,9.
Wasserstoff 13,5.
Sauerstoff 21,6.

Der gefundene zu hohe Kohlenstoffgehalt rührt von kleinen Quantitäten höher siedender Producte her, unter denen wahrscheinlich Butyläther. Das Destillat zwischen 105° und 110° gab C = 70,5 H = 13,9.

Beim Einleiten des Butylens in eine bei 0° gesättigte Jodwasserstofflösung wurde das Gas absorbirt und ich erhielt eine bei 118° siedende Flüssigkeit, die dieselben Eigenschaften besass, wie das aus Erythrit dargestellte Jodhydrat. Die Analyse ergab

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 25,9 | 26,1 |
| Wasserstoff | 5,2 | 4,9 |
| Jod | — | 69 — |

II. Die beste Methode zur Darstellung des Butylenhydrats besteht darin, dass man den Essigsäurebutylenäther mit einer concentrirten Lösung von Kali bei 100° während 25 bis 30 Stunden verseift. Wenn man die Röhren, in denen die Operation vorgenommen wurde, öffnet, entwickelt sich kein Gas. Bei der Destil-

lation erhält man Wasser und eine leichtere Flüssigkeit; man scheidet mit kohlensaurem Kali den im Wasser aufgelösten Alkohol ab, trocknet über geschmolzenem kohlensauren Kali und rectificirt.

Das Butylenhydrat ist farblos, sein Geruch stark und durchdringend, sein spec. Gew. bei 0° ist 0,85; es siedet bei 96° bis 98°; es ist in Wasser merklich löslich. Durch kohlensaures Kali wird es aus der Lösung ausgeschieden.

Es löst Chlorcalcium auf; es wird von Natrium angegriffen.

Mit Schwefelsäure wird es bei dem Erwärmen geschwärzt, es entwickelt sich schweflige Säure und andere Producte, unter denen Butylen zu sein scheint.

Brom greift es lebhaft an und giebt ein Gemisch verschiedener Producte, das bei 130° zu sieden beginnt und dessen Siedepunkt bis zu 158° steigt.

Das Butylenhydrat absorbirt Jodwasserstoff unter Erwärmung und es bildet sich ein Jodhydrat, das mit dem Jodhydrat des Butylens identisch ist; es wirkt in derselben Weise auf essigsaures Silber, indem sich Butylen und Essigsäure-Butylenäther erzeugt. Der Butylalkohol giebt unter denselben Bedingungen ein Butyljodür, das auf essigsaures Silber nur beim Erwärmen einwirkt, wobei dann keine Spur von Butylen, sondern nur der Essigsäurebutyläther von Wurtz entsteht. In zugeschmolzenen Röhren während 4 bis 5 Stunden auf 240 bis 250° erhitzt, zersetzt sich das Butylenhydrat in Butylen und Wasser. Ich isolirte das Butylen, indem ich die Röhren in einer Kältemischung öffnete und constatirte alle seine Eigenschaften.

Die Analyse des Butylenhydrats ergab

Kohlenstoff 64,33
Wasserstoff 13,90
Sauerstoff 21,77.

Man sieht aus dem Vorstehenden, dass das Jodhydrat und Hydrat des Butylens gegenüber den gleich zusammengesetzten Derivaten des durch Gährung entstandenen Butylalkohols einen ähnlichen Fall von Isomerie zeigten wie ihn Wurtz zwischen dem Jodhydrat und Hydrat des Amylens und den entsprechenden Derivaten des durch Gährung entstandenen Amylalkohols nachgewiesen hat.

## *E. J. Maumené.* Ueber Dichloressigsäure.

Bull. soc. chim. VI. 417.

Verf. giebt zunächst an, dass es, bei der Darstellung der Monochloressigsäure nach R. Hoffmann, sehr nützlich sei, dem Eisessig etwas Wasser zuzusetzen; die Reaction verlaufe dann weit leichter und rascher.

Aber die Monochloressigsäure, welche am Ende der Destillation übergehe, zeige immer denselben Charakter. Ihr Schmelzpunkt scheint ihm unterhalb 46° zu liegen, wie er glaubt näher bei 30°, es sei sehr schwierig ihn genau zu fixiren.

*Darstellung der Dichloressigsäure.* Monochloressigsäure wurde in dem Verhältniss von 3 Aequivalenten zu 5 Aeq. Chlor in trockne Flaschen gebracht. Es bedurfte nicht 24 Stunden zur vollständigen Absorption des Chlors und es bildete sich nur Dichloressigsäure. Anfangs schien die Reaction des Chlors sehr schwach, in 3 bis 4 Stunden trat in der Sonne keine bemerkbare Entfärbung des Chlors ein, aber die Säure blieb flüssig und war es selbst noch am andern Morgen nach einer frischen Nacht. Wenn man dann aber schüttelte, so bildeten sich an der ganzen Oberfläche der Flasche auf einmal schöne Krystalle. Am Morgen der Sonne ausgesetzt beendigte sich die Reaction, es entwichen Dämpfe in Menge und um 1 Uhr war die Entfärbung vollständig und das Product blieb flüssig, es bildete sich keine Spur von Krystallen mehr.

Diese Flüssigkeit war Dichloressigsäure mit einem Ueberschuss von Monochloressigsäure. Sie zeigte sich im höchsten Grad corrosiv; wenn sie an die Hände kam, so fiel trotz sofortigen Waschens mit vielem Wasser am andern Tag die Haut ab und hinterliess eine mehr oder weniger geröthete Stelle.

Die Flüssigkeit wurde in eine Schaale gegossen, die nahezu eine Stunde lang auf dem Wasserbad der Luft ausgesetzt war. Fast alle Salzsäure wurde so ausgetrieben, dann wurde die Säure der Destillation unterworfen in einem Apparat ohne Kork. Gegen 190° ging mit den ersten Producten etwas Salzsäure über, dann erschienen farblose nicht rauchende Portionen. Auch das stärkste

Schütteln vermochte die Flüssigkeit nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Verf. brachte die Röhren, in welchen er die Säure aufgefangen hatte, in ein Gefäss mit einer gesättigten Kalihydratlösung und stülpte eine Glocke darüber, es wurden so die letzten Spuren von Salzsäure absorbirt, ohne dass man ein Vacuum herstellte.

Die Säure blieb übrigens manchmal 4 bis 5 Tage flüssig und es waren sehr heftige Bewegungen nöthig, um sie in den festen Zustand überzuführen.

Die Krystalle waren rhomboëdrische Tafeln, nahezu Rauten.

Verf. hat vor dem Festwerden der Säure ihr spec. Gew. bestimmt und bei 15$^{c}$ = 1,5216 gefunden, wie er sagt in der Mitte liegend zwischen 1,42 dem der Monochloressigsäure und 1,617 dem der Trichloressigsäure.

Den Siedepunkt fand er bei 195°.

Verf. hat sich überzeugt, dass keine Spur von Trichloressigsäure in seinem Product enthalten war.

*Silbersalz.* Reine Dichloressigsäure von dem spec. Gew. 1,52 wurde mit ungefähr dem 9fachen Gew. Wasser verdünnt, lauwarm gemacht und mit einem Ueberschuss von feuchtem Silberoxyd zusammengebracht. Wenn man die Temperatur nicht über 40° steigen liess, so löste sich das Silberoxyd ohne besondere Erscheinung, (wenn man aber bis gegen 80° erhitzte, so trat ein sehr lebhaftes Aufwallen ein, indem sich eine reichliche Menge von Gas entwickelte). Die warm filtrirte Lösung setzte beim Erkalten viel Krystalle ab, ganz ähnlich denen von arsenigsaurem Natron. Das Ganze wurde auf ein Filter gebracht und nach dem Abtropfen auf eine doppelte Lage Filtrirpapier ausgebreitet und mit Hülfe einer Glasplatte über eine gewisse Menge Schwefelsäure gelegt und mit einer Glocke bedeckt. Das Austrocknen war bald vollendet, selbst ohne Vacuum und das dichloressigsaure Silber war rein.

*Eigenschaften.* Das Salz war fast weiss und wenig veränderlich am Licht, während die Silbersalze der beiden anderen Chloressigsäuren als sehr veränderlich geschildert werden. Verf. sagt, es sei vielleicht wengier veränderlich, als das oxalsaure Silber.

In Wasser zeigte es sich wenig löslich. Wärme wirkte darauf ungefähr so wie auf das trichloressigsaure Salz. Es konnte auf einem Stück Papier zerstört werden, ehe sich dasselbe bräunte, es entwickelte Chloressigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Wasser, Kohlenoxyd und hinterliess Chlorsilber.

Die Analyse konnte nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt werden, aber wenn man nur den Kohlenstoff bestimmen wolle, so könne man von der Wirkung des Silberoxyds beim Erwärmen Gebrauch machen. Es entwickele sich ein Gemenge von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd, leicht einzusehen nach folgender Gleichung:

$$C_4HCl_2AgO_4 + 3AgO = C_2O_4 + C_2O_2 + 2AgCl + 2\,Ag + HO.$$

| *Analyse.* | Kohlenstoff | Wasserstoff | Chlor | Silber |
|---|---|---|---|---|
| gefunden | 10,09—10,19 | 0,51 | 30,0 | 45,57—45,01 |
| berechnet | 10,16 | 0,44 | 30,08 | 45,76 |

Verf. hatte nicht Material genug, um die freie Säure zu analysiren und die Dampfdichte zu bestimmen. Er ist mit dem vergleichenden Studium der drei Chloressigsäuren beschäftigt.

---

## *R. de Wilde.* Ueber die Wirkung des Phosphorchlorürs auf Monochloressigsäure, eine neue Methode zur Darstellung des Monochloracetylchlorürs.

Bull. soc. chim. Paris VI ([2] I) 423.

Verf. dachte sich, dass das Phosphorchlorür auf die Monochloressigsäure nach folgender Gleichung einwirke

$$3\left\{\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_2Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\right. + PCl_3 = \Theta_3\left\{\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right. + 3C_2H_2Cl\Theta Cl.$$

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt und gezeigt, dass sich das Monochloracetylchlorür mit Hülfe dieser Reaction weit leichter darstellen lässt als nach Wurtz durch Einwirkung von Chlor auf Acetylchlorür.

*Ausführung.* Die Monochloressigsäure wird in eine tubulirte Retorte gebracht, die mit einem aufsteigenden Kühlrohr in Verbindung steht. Man erhitzt auf 100° und lässt durch eine ausge-

zogene Röhre tropfenweise das Phosphorchlorür bis auf den Boden der Retorte eintreten. Die Reaction ist heftig, es entwickelt sich eine gewisse Menge Salzsäure, welche von einer secundären Reaction herrührt. Es bildet sich bald in der Retorte in Gestalt einer weissen syprupförmigen Masse Phosphorigsäurehydrat.

Ist die Reaction beendigt, so destillirt man ab rectificirt mehreremal und fängt die in grösster Menge erscheinende Fraction 105° besonders auf.

Das so erhaltene Monochloracetylchlorür zeigt die vollkommenste Identität mit dem von Wurtz erhaltenen Product. Es stellt eine sehr bewegliche Flüssigkeit von starkem irritirenden Geruch dar, welche an der Luft geringe Dämpfe ausstösst. Der Dampf des Monochloracetylchlorürs greift die Augen heftig an. Siedpunkt 105°. Es sinkt im Wasser zu Boden und löst sich langsam auf, indem sich Chlorwasserstoff und Monochloressigsäure bildet.

| *Analyse.* | Kohlenstoff | Wasserstoff | Chlor |
|---|---|---|---|
| gefunden | 20,88 | 1,64 | 62,8—62,9 |
| berechnet | 21,23 | 1,77 | 62,83 |

---

## *Derselbe.* Ueber das Mono-Bromacetylchlorür und das Mono-Chloracetylbromür.

a. a. O. 424.

Der Verf. wurde durch eine theoretische Frage zur Darstellung dieser beiden Körper veranlasst, die nämlich, ob diese beiden Körper, welche man beide als Glycolylchlorobromür betrachten kann identisch seien.

*Darstellung und Eigenschaften des Monobromacetylchlorürs.*

Man verfährt ganz wie bei der Darstellung des Monochloracetylchlorürs mit dem Unterschied, dass man statt Chloressigsäure Bromessigsäure in die Retorte bringt. Die Reaction geht ruhig von Statten, aber es entwickelt sich auch etwas Salzsäure. Man beendigt die Reaction durch Erhitzen über der Lampe, hierauf destillirt man. Die Phosphorigsäure, gemengt mit einer schwarzen

Materie bleibt in der Retorte. Durch Fractionirung kann man aus dem Destillat das Bromacetylchlorür als eine bei 137° siedende Flüssigkeit abscheiden. Die Menge des erhaltenen Products überschreitet nicht die Hälfte der theoretischen Menge.

| *Analyse* | Kohlenstoff | Wasserstoff | Chlor Brom |
|---|---|---|---|
| gefunden | 15,23 | 1,43 | 72,89—73,23 |
| berechnet | 15,24 | 1,27 | 73,38 |

Der so erhaltene Körper [1]) stellt eine Flüssigkeit dar, welche an der Luft schwach raucht und einen sehr starken stechenden Geruch zeigt. Die Dämpfe desselben reizen heftig die Augen. Spec. Gew, bei 9° = 1,908. Es zersetzt sich langsam mit Wasser. Wenn man eine Quantität des Körpers in einer Schaale mit Wasser unter eine Glocke stellt, so findet man am andern Tag das Wasser sauer reagirend, und Silbersalz präcipitirend. In der Schaale hat sich eine Säure gebildet, welche bei 180° zu sieden beginnt, in grösster Menge aber gegen 208° destillirt. Es ist also ein Gemenge von Monochlor- mit Monobromessigsäure.

Verf. hat sich durch folgende zwei Versuche überzeugt, dass das Monobromacetylchlorür durch Wasser so zersetzt wird, dass es einerseits Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, andererseits Monochlor- und Monobromessigsäure liefert nach folgenden Gleichungen

$$Cl, C_2H_2BrO + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_2BrO\\H\end{matrix}\right. + HCl$$

$$Cl, C_2H_2BrO + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right. + HBr.$$

1) Einige Tropfen der Flüssigkeit wurden langsam in Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt; die erhaltene Lösung mit Salpetersäure versetzt gab einen weissen Silberniederschlag. 0,501 grm. dieses Niederschlags mit Wasserstoff reducirt hinterliessen 0,363 grm. metallisches Silber, so dass der Niederschlag enthält 0,1044 Chlor und 0,0335 Brom.

1) Verf. macht die Bemerkung, dass der Körper hartnäckig eine sehr kleine Menge Phosphorchlorür zurück halte, welche ein Deficit in der Kohlenstoffbestimmung veranlasse. Um ihn vollkommen rein zu erhalten muss man einige Stunden mit ein wenig Bromessigsäure in zugeschmolzenem Rohr bei 100° erhitzen

2) Einige Tropfen des Körpers wurden rasch durch Wasser von 60° zersetzt und in gleicher Weise niedergeschlagen. 0,1260 grm. des Niederschlags mit Chlor behandelt gaben 0,114 grm. Chlorsilber. Er enthielt somit 0,215 Brom und 0,0186 Chlor.

Man sieht daraus, dass in der Wärme eine grössere Menge von Bromwasserstoff gebildet wird. Der Silberniederschlag zeigte auch eine gelbliche Färbung [1]).

*Darstellung und Eigenschaften von Chloracetylbromür.*

Statt fertiges Phosphorbromür auf Monochloressigsäure einwirken zu lassen, wendet Verf. Brom und rothen Phosphor an. Er bedient sich folgender Verhältnisse 94 Theile Monochloressigsäure 15 Theile rothen Phosphor; zu diesen lässt er aus einer ausgezogenen Kugelbahnbürette allmälig 160 Theile Brom hinzutreten. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaction, bei welcher sich reichlich Bromwasserstoff entwickelt. Beim Destilliren des Retorteninhalts bleibt wasserfreie Phosphorigsäure zurück, so dass die Reaction nach folgender Gleichung verlauft:

$$3\left\{\Theta\right\}\begin{matrix}C_2H_2Cl\Theta \\ H\end{matrix} + 2PBr_3 = 3(C_2H_2Cl\Theta Br) + 3HBr + P_2\Theta_3$$

Durch fractionirte Destillation lässt sich eine Flüssigkeit ausscheiden, welche constant bei 127° siedet. Man erhält fast die theoretische Menge.

*Eigenschaften.* Farblose Flüssigkeit, die sich nach einigen Tagen gelb färbt, an der Luft raucht und stechend riecht. Spec. Gew. bei 9° = 1,913. Durch Wasser wird sie langsam zersetzt. Neben Wasser unter einer Glocke aufbewahrt bildet sie Bromwasserstoff und eine Säure, welche bei 185° destillirt, also Monochloressigsäure

Beim Zersetzen mit Wasser bildet sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 60° nur Bromwasserstoff, der mit

---

1) Wie es scheint, wirkt Chlorwasserstoff auf Bromessigsäure derart ein, dass Chlor ein- und Brom austritt. Die hinter der Berechnung so weit zurückbleibende Ausbeute an Monobromacetylchlorür, dass nur die Hälfte gewonnen wird, scheint mit ihren Grund darin zu haben, dass eine gewisse Menge in Monochloracetylchlorür übergeführt wird. *E.*

Silberlösung einen gelben Niederschlag von reinem Bromsilber liefert, wovon sich Verf. sowohl durch Behandeln desselben mit Wasserstoff als mit Chlor überzeugte

Der Körper zersetzt sich also gerade auf nach folgender Gleichung

$$Br, C_2H_2ClO + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right. + HBr.$$

| *Analyse.* | Kohlenstoff | Wasserstoff | Chlor und Brom |
|---|---|---|---|
| gefunden | 14,99 | 1,48 | 73,07 |
| berechnet | 15,24 | 1,27 | 73,33 |

Die beiden oben beschriebenen Körper zeigen hiernach gleiche Zusammensetzung und gleiche physikalische Eigenschaften, d. h. gleichen Siedepunkt und nahezu gleiches spec. Gew. Sie unterscheiden sich aber in ihrem Verhalten gegen Wasser. Wiewohl man die beiden Körper betrachten kann als Glycolylchlorobromür, so kann man sich doch leicht von der Verschiedenheit Rechenschaft geben, welche in ihrem chemischen Verhalten existirt, wenn man annimmt, dass von 2 Atomen Chlor oder Brom dasjenige, welches Chloressigsäure oder Bromessigsäure bildet, einen bestimmten Platz in der neuen Verbindung einnimmt, und dass dieses Atom in intimerer Verbindung ist, als das andere.

Das Atom Chlor oder Brom, welches durch die Phosphorverbindung eingeführt wurde, ist in weniger intimer Verbindung.

Verf. schliesst mit folgender Bemerkung: „Es geht aus obigem hervor, dass sich das Monochloracetylbromür mit Wasser gerade auf in Bromwasserstoff und Monochloressigsäure zersetzt".

„Wenn sich unter denselben Umständen das Monobromacetylchlorür nach den oben angegebenen 2 Formeln zersetzt, so erklärt sich das durch die weniger ausgesprochene Affinität des Broms. Der grösste Theil der jodirten Verbindungen besitzt die Eigenschaft sich von selbst unter Ausscheidung von Jod zu zersetzen. Viele bromhaltige Verbindungen und unter ihnen die in Rede stehenden befinden sich in demselben Fall. Da das Bromatom das Bestreben hat frei zu werden, so ist es nicht zu verwundern, dass durch die Zersetzung mit Wasser das Monobromacetylchlorür

eine um so grössere Menge von Bromwasserstoff ausgiebt, je höher die Temperatur ist. (vgl. die Anmerkung auf S. 438).

---

Bezüglich der früher mitgetheilten Arbeit von Gal d. Zeitschrift VII. S. 364 — bemerkt Wurtz in der soc. chim. dass sie später publicirt sei als, die von de Wilde, dass diesem also die Priorität zugestanden werden müsse

---

## Vorläufige Notiz über einige Thallium-Salze.

Von *P. S. Oettinger*.

(Eingesandt am 10. Juli 1864.)

Molybdänsaures Thallium-Oxyd durch doppelte Zersetzung von $NaO$, $MoO_3$, und $TlO,NO_5$ erhalten, scheidet sich hierbei in perlmutterglänzenden Schuppen ab. Im Wasser schwer löslich, leichter löslich in ammoniakhaltigem Wasser. Die Formel durch Analyse ermittelt ist $TlO, MoO_3$.

Selensaures Thallium-Oxyd.

Thallium löst sich in der Wärme in Selensäure unter Wasserstoffentwicklung auf; zu gleicher Zeit wird Selen ausgeschieden Es krystallisirt in prachtvollen Nadeln und hat die Zusammensetzung $TlO, SeO_3$. Dieses Salz ist schon von Kuhlmann durch Sättigung von kohlensaurem Thallium-Oxyd mit Selensäure dargestellt.

Wolframsaures Thallium-Oxyd aus $TlO, NO_5$ und $NaO\ WoO_3$ ist ein weisses im Wasser schwer lösliches Pulver.

Jodsaures Thallium-Oxyd durch Fällung von $KO, JO_5$ mit $TlO, NO_5$. Weisses in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leichter lösliches Pulver. Zusammensetzung $TlO,JO_5$. Bromsaures Thallium-Oxyd. Weisses Pulver durch doppelte Zersetzung von $KO, BrO_5$ mit $TlO, NO_5$ erhalten, im kochenden Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus.

Göttingen, 6. Juli 1864.

---

## Aus der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien Sitzung vom 7. Juli 1864.

Privatdocent Dr. Richard Maly, übersendet eine Abhandlung „Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure", als dritte Fortsetzung seiner Untersuchung über diesen Gegenstand. Es wird daselbst das Anhydrid dieser Säure besprochen, das sich durch Entwässern des Hydrates nicht bildet, zu dessen Erkenntniss aber die Beobachtung führte, dass das Colophonium, wenn daraus Abietinsäure dargestellt wird, immer Wasser aufnimmt. So setzt Colophonium in wasserhaltigem Weingeist gelöst im verschlossenen Gefäss nach Wochen Abietinsäurekrystalle ab. Dasselbe in absolutem Alkohol gelöst setzt unter gleichen Umständen nichts ab. Auch bei der früher beschriebenen Methode zur Darstellung von Abietinsäure (Hydrat) resultirt viel mehr, wenn man das Rohmaterial recht lange mit dem wasserhaltigen Alkohol in Berührung lässt.

Bei der quantitativen Feststellung der Wasseraufnahme wurde im Mittel von 2 Versuchen eine Zunahme von 3,50 Proc. gefunden.

Die Abietinsäure ist, wie früher nachgewiesen wurde, eine zweibasische Säure; ziehen wir von ihrer

Formel = $C_{44}H_{64}O_5$

1 Molekül Wasser ab = $H_2O$

so bleibt $C_{44}H_{62}O_4$ als das Anhydrid übrig, und dieses müsste, um in das Säurehydrat zurück übergeführt zu werden, 3,82 Proc. Wasser aufnehmen, was mit der durch den Versuch gefundenen Menge übereinstimmt.

Das recente Harz der Coniferen ist demnach zum grössten Theile das Anhydrid der Abietinsäure. Diese Umwandlung kann man auch ausserhalb des Laboratoriums beobachten. An Fichten-, Lärchbäumen etc. findet man oft frisches Harz in klaren Tropfen auf der Borke haften. Im Sommer vorigen Jahres hat Verfasser viele solche durch die heisse Zeit begünstigte Harzausschwitzungen beobachtet; sie blieben längere Zeit klar. Nun kamen einige Regentage und darauf hatten alle diese hellen Tropfen ihr Aussehen verändert, waren schneeweiss geworden und durch und durch zu einer Krystallmasse erstarrt: sie waren aus dem Anhydrid in Abietinsäure übergegangen.

Solches gesammeltes Anhydrid ist gereinigt ein fast farbloses sprödes Harz, das einen um 65° C. niedrigeren Schmelzpunkt hat, als das Säurehydrat.

Die Analyse führte zur Formel $C_{44}H_{62}O_{4}$.

Zum Schlusse bespricht der Verf. die Bildung von Harzen aus dem ätherischen Oele der Coniferen.

---

## Prof. Dr. *Spirgatis*. Ueber das Turpethharz.

(Aus den Gel Anz. der K. bayer. Akad. d. W. 1864 durch J. pr. Chem. XCII. 97.)

Bereits vor fünf Jahren hatte Verf. der königl. Akademie der Wissenschaften die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über die Constitution des Scammoniums überreicht [1]). Dieselben bewiesen, dass dieses Harz ebenso wie zwei andere schon früher von Kayser und W. Mayer untersuchte und gleichfalls der Familie der Convolvulaceen entstammende Harze, nämlich das *Convolvulin* [2]), das Harz von *Ipomöa Purga Wender* und das *Jalapin* [3]), das Harz von *Ipomöa Orizabensis Pelletan*, zur Classe der Glucoside oder gepaarten Zuckerverbindungen gehöre. Auch sprach er damals die durch fortgesetzte Versuche [4]) fast zur Gewissheit gewordene Vermuthung aus, dass Scammonin (gereinigtes Scammonium) und Jalapin identisch seien, und fügte ferner jener Mittheilung die Bemerkung bei, dass nach seinen Beobachtungen noch ein viertes drastisches Convolvulaceenharz, nämlich das der Wurzel von *Ipomöa Turpethum* R Br, der Gruppe der Glucoside angehöre

In Folgendem legte er der königl. Akademie ausführlichere Mittheilungen über letzteren Gegenstand vor.

---

1 Gelehrte Anzeigen der königl. bayer. Akademie der Wissenschaften. 1858. Nr. 13.

2) Kayser, Annalen der Chemie und Pharm. LI, 81. Mayer, ebendas LXXXIII, 121.

3) Mayer, daselbst XCV, 129.

4) Daselbst CXVI, 289,

Er bezog die Turpethwurzel von dem Triester Hause Behr und Comp.

Die Wurzel lieferte gegen 4 Proc. Harz von dem etwa $^1/_{20}$ in Aether löslich, das Uebrige hingegen darin unlöslich ist. Seine Untersuchung gilt allein dem in Aether unlöslichen Harz.

Um dasselbe zu gewinnen, wurde die Wurzel mit kaltem Wasser möglichst erschöpft, hierauf getrocknet, grob geschnitten und mit Alkohol ausgezogen. Von den bräunlich gefärbten alkoholischen Auszügen, welche trotz mehrmaliger Behandlung mit Knochenkohle sich nur wenig entfärbten, zog man den Alkohol ab und schied das Harz mittelst Wasser aus. Die so erhaltene braungelbe Masse wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, getrocknet, gepulvert und zur Entfernung des in Aether löslichen Theils vier- bis fünfmal mit Aether geschüttelt und eben so oft aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt.

Das auf diese Weise dargestellte Harz, welches Verf. *Turpethin* nennen möchte, bildet eine geruchlose, anfangs indifferent, später scharf und bitterlich schmeckende bräunlich-gelbe Masse, welche er durch kein Mittel weiter zu entfärben vermochte.

Es lässt sich sehr leicht zu einem graulichen Pulver zerreiben, wobei es einen fast unerträglichen Reiz auf die Schleimhaut der Nase und des Mundes ausübt. In Alkohol ist es ähnlich wie Jalapin und Scammonin leicht löslich, unterscheidet sich aber von diesen beiden Harzen wesentlich durch seine Unlöslichkeit in Aether. Das Turpethin schmilzt bei ungefähr 183° C.

Beim Erhitzen auf Platinblech färbt es sich nach dem Schmelzen braun, dann schwarz unter Ausstossung eines eigenthümlichen scharfen Geruches, entzündet sich endlich und verbrennt mit heller, russender Flamme, unter Zurücklassung von Kohle.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt dasselbe ein ähnliches Verhalten wie Convolvulin, Jalapin und Scammoniumharz. Das Turpethin löst sich nämlich darin langsam zu einer schön rothen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser anfangs noch höher roth, dann aber braun und endlich schwarz wird.

Der Elementaranalyse unterworfen, zeigte das Turpethin im Mittel von vier sehr genau stimmenden Verbrennungen folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 56,60 |
| Wasserstoff | 7,81 |
| Sauerstoff | 35,59 |
| | 100,00 |

Diese Zahlen sind auffallender Weise genau dieselben, welche **Mayer** für die Zusammensetzung des Jalapins, und welche Verf. für die Zusammensetzung des Scammonins erhielt. **Mayer** fand nämlich als Mittel von sieben Verbrennungen des Jalapins die Zahl [1]):

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 56,52 |
| Wasserstoff | 8,18 |
| Sauerstoff | 35,30 |
| | 100,00 |

während Verf. bei der Analyse des Scammonins als Mittel von acht Verbrennungen folgende Zahlen erhielt [2]):

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 56,50 |
| Wasserstoff | 7,97 |
| Sauerstoff | 35,53 |
| | 100,00 |

Aus diesen Daten berechnete Verf. für Jalapin und Scammonin die Formel $C_{66}H_{56}O_{32}$, welche verlangt

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 56,66 |
| Wasserstoff | 7,77 |
| Sauerstoff | 35,57 |
| | 100,00 |

und hat Verf. keinen Grund, dem Turpethin eine andere Formel zu geben.

Auch gegen starke Basen verhält sich das Turpethin ganz ähnlich wie Convolvulin, Jalapin und Scammonin. Es wird durch dieselben unter Wasseraufnahme in eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche Verf. *Turpethsäure* zu nennen vorschlägt, umgewandelt.

Verf. hat diese Säure wie die Scammonsäure dargestellt, indem er das Turpethin unter Beihülfe von Wärme in Barytwasser

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 134.

2) Ebendas. CXVI, 296.

löste, den Baryt durch Schwefelsäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat entfernte, hierauf filtrirte, aus dem Filtrat das gelöste Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff ausfällte und die so erhaltene farblose Flüssigkeit zur Trockne eindampfte Die Turpethsäure bildet dann eine amorphe, gelblich gefärbte, glänzende, durchscheinende, sehr stark hygroskopische Masse; geruchlos von säuerlich-bitterlichem Geschmacke und stark saurer Reaction, beim Erhitzen auf Platinblech mit heller russender Flamme verbrennend.

Verf. fand diese Säure im Mittel von drei Verbrennungen zusammengesetzt aus

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,88 |
| Wasserstoff | 7,90 |
| Sauerstoff | 38,22 |
| | 100,00 |

Ihre Zusammensetzung entspricht mithin der Formel $C_{68}H_{60}O_{36}$, aus welcher sich berechnet

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,97 |
| Wasserstoff | 8,94 |
| Sauerstoff | 38,09 |
| | 100,00 |

Die Turpethsäure ist hiernach aus dem Turpethin durch Aufnahme von vier Aequivalenten Wasser entstanden und unterscheidet sich von der Jalapin- und Scammonsäure, welche die Formel $C_{68}H_{59}O_{35}$ besitzen, durch den Mehrgehalt von einem Aequivalent Wasser.

Von zwei Barytsalzen dieser Säure, welche Verf. darstellte, ergab das erste im Mittel von mehreren Versuchen die Zahlen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 49,55 |
| Wasserstoff | 7,22 |
| Sauerstoff | 34,10 |
| Baryt | 9,13 |
| | 100,00 |

Das zweite:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 45,58 |
| Wasserstoff | 6,68 |
| Sauerstoff | 30,49 |
| Baryt | 17,50 |
| | 100,00 |

Das erste dieser Salze ist mithin nach der Formel: $C_{68}H_{59}O_{35},BaO$ zusammengesetzt, welche verlangt

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 49,54 |
| Wasserstoff | 7,16 |
| Sauerstoff | 34,00 |
| Baryt | 9,30 |
| | 100,00 |

Das zweite aber entspricht der Formel $C_{68}H_{58}O_{34},2BaO$, denn diese verlangt

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 45,78 |
| Wasserstoff | 6,51 |
| Sauerstoff | 30,52 |
| Baryt | 17,19 |
| | 100,00 |

Dieselbe merkwürdige Spaltung nun, welche Convolvulin und Convolvulinsäure, Jalapin und Jalapinsäure, Scammonin und Scammonsäure bei der Behandlung mit Mineralsäuren erfahren, erleiden auch Turpethin und Turpethsäure. Auch sie zerfallen hierbei in eine Säure von fettartiger Consistenz, welcher Verf. den Namen *Turpetholsäure* beigelegt hat, und in Zucker.

Die Turpetholsäure scheidet sich bei der Spaltung in Form eines gelblich-weissen, körnigen Conglomerats aus. Man reinigt sie durch Auswaschen und Schmelzen mit Wasser, Auflösen in wässrigem Alkohol, Entfärben dieser Lösung mit Thierkohle und drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist. Sie bildet so dargestellt eine schneeweisse Masse, welche bei 300facher Vergrösserung die Gestalt feiner Nadeln und Bündel derselben annimmt. Die Nadeln besitzen etwa eine Länge von $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Linie. Geruchlos, von kratzendem Geschmacke, in Alkohol leicht, weit schwerer in Aether löslich. Diese Lösungen reagiren sauer. Die Turpetholsäure schmilzt bei ungefähr 88° C. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich ähnlich wie Scamonolsäure unter Verbreitung eines weissen, Augen und Nase heftig reizenden Rauches, während Kohle zurückbleibt, die endlich auch vollständig ohne Hinterlassung von Asche verbrennt.

Die Turpetholsäure zeigte im Mittel von drei Verbrennungen folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 66,53 |
| Wasserstoff | 11,21 |
| Sauerstoff | 22,26 |
| | 100,00 |

Diese Daten stimmen mit der Formel $C_{32}H_{32}O_8$, denn daraus lässt sich berechnen

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 66,66 |
| Wasserstoff | 11,11 |
| Sauerstoff | 22,23 |
| | 100,00 |

Von der Scammonolsäure, welche die Formel $C_{32}H_{30}O_6$ besitzt, unterscheidet sich die Turpetholsäure hiernach dadurch, dass sie zwei Aequivalente Wasser mehr enthält.

Der Zucker, welcher das zweite Spaltungsproduct des Turpethins und der Turpethsäure bildet, kann in der Flüssigkeit, aus welcher sich die rohe Turpetholsäure ausgeschieden hat, ohne Weiteres durch die bekannte Reaction mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, welche sehr schön ausfällt, nachgewiesen werden. Behufs seiner genaueren Constatirung entfernte Verf., ähnlich wie es bei der Untersuchung des Scammoniums für den gleichen Zweck geschehen ist, die in der Flüssigkeit befindliche Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat, das gelöste Blei mittelst Schwefelwasserstoff, dampfte dann stark ein und behandelte den Abdampfungsrückstand mit Aether, um die kleine Menge von Turpetholsäure, welche beim Erkalten der abgedampften Flüssigkeit sich noch ausgeschieden hatte, fortzunehmen.

Die so erhaltene gelbbräunliche Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften des Zuckers (Glucose). Sie besass einen süssen Geschmack, entwickelte auf Platinblech erhitzt den Geruch nach Caramel und erlitt durch Hefe die geistige Gährung.

Verf. hat bis jetzt zwei Salze der Turpetholsäure untersucht, nämlich das Natron- und das Barytsalz.

Das Natronsalz bildet eine blendend weisse, seidenartig glänzende Masse, welche bei 300facher Vergrösserung die Form von scharf ausgeprägten rhombischen Platten mit Winkeln von etwa 55° und 125° annimmt.

In 100 Theilen desselben wurden gefunden:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 61,90 |
| Wasserstoff | 9,99 |
| Sauerstoff | 18,03 |
| Natron | 10,08 |
| | 100,00 |

Das turpetholsaure Natron besitzt hiernach die Formel $C_{32}H_{31}O_7$, NaO, woraus sich berechnen lässt

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 61,94 |
| Wasserstoff | 10,00 |
| Sauerstoff | 18,06 |
| Natron | 10,00 |
| | 100,00 |

Den turpetholsauren Baryt, welchen Verf. bisher nur in amorphem Zustande erhalten konnte, fand derselbe in 100 Theilen zusammengesetzt aus

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,60 |
| Wasserstoff | 8,75 |
| Sauerstoff | 16,02 |
| Baryt | 21,63 |
| | 100,00 |

Die Formel $C_{32}H_{31}O_7$, BaO verlangt

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,99 |
| Wasserstoff | 8,72 |
| Sauerstoff | 15,75 |
| Baryt | 21,54 |
| | 100,00 |

Die bisher erhaltenen Resultate dieser Untersuchung dürften hiernach auf folgende Thatsachen deuten:

Das Turpethin gehört, wie das Convolvulin, Jalapin und Scammonin zu den gepaarten Zuckerverbindungen, ist aber, obwohl es eine dem Jalapin und Scammonin gleiche Zusammensetzung besitzt, mit diesen Harzen nicht identisch, sondern denselben nur isomer, da es sich von ihnen, abgesehen von minder erheblichen Eigenthümlichkeiten, sowohl durch seine Unlöslichkeit in Aether, wie auch durch die abweichende Zusammensetzung seiner Derivate unterscheidet. Der Spaltungsprocess des Turpethins in Turpetholsäure und in Zucker lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{68}H_{56}O_{32} + 12\,HO = C_{32}H_{32}O_8 + 3(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Fernere Versuche, mit deren Anstellung Verf zur Zeit beschäftigt ist, werden entscheiden, ob diese Anschauungsweise die richtige sei.

## Ein Beitrag zur Geschichte der Manganoxyde.

Von *C. W. Dittmar.*

Eingesandt am 22. Juli 1864.

Es ist eine altbekannte Thatsache, dass die Oxyde des ans beim Glühen in Luft entweder Sauerstoff aufnehmen abgeben, bis sie die Zusammensetzung $Mn_3O_4$ erreichen. Vor m Jahren machte Schneider [1]) die Beobachtung, dass beim m der Manganoxyde in reinem Sauerstoff $Mn_2O_3$ gebildet wird. ist ein sehr merkwürdiges Resultat. Nach allen seitherigen rungen sollte bei den in Rede stehenden Processen die Luft vie verdünnter Sauerstoff verhalten und dasselbe Manganoxyd rbringen wie dieser. Um Schneider's Resultat zu erklä nüssen wir entweder annehmen, dass der Sauerstoff der Luft em künstlich im Laboratorium dargestellten nicht ganz und lentisch ist oder, was wahrscheinlicher, dass die Zusammen ıg des beim Glühen eines Manganoxyds in einer Sauerstoff phäre erhaltenen Rückstands, nicht nur von der Temperatur, rn auch von der Tension des Sauerstoffs abhängt. Wenn es vahr ist, dass $Mn_2O_3$ beim Glühen in Sauerstoff von 1 At häre unzersetzt bleibt, während es in Sauerstoff von $^1/_5$ At häre Spannkraft zu $Mn_3O_4$ reducirt wird, so drängt sich die auf: Welche Oxyde werden bei anderen Tensionen, als beiden eben erwähnten gebildet? Existirt wohl eine conti he Reihe von Manganoxyden, entsprechend einer parallel ge n Reihe von Sauerstofftensionen, unter denen sie gebildet n? Diese Fragen schienen mir interessant genug, um eine imentelle Beantwortung zu verdienen, umsomehr, als das Re einen wenn auch geringen Beitrag liefern würde zu unserer

---

[1]) Poggendorff's Annalen CVII, 605.

Kenntniss des Einflusses physikalischer Bedingungen auf chemische Reactionen.

In einer vorläufigen Versuchsreihe wurde reines Mangansuperoxyd (dargestellt durch Erhitzen des Nitrats) in einem Stücke Verbrennungsrohr über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, während beim 1rsten Versuch ein Strom von Stickstoff
„ 2ten „ „ „ „ Luft
„ 3ten „ „ „ „ Sauerstoff
darüber hin geleitet wurde. Das zurückbleibende Manganoxyd wurde gewogen, nochmals in derselben Weise erhitzt und wieder gewogen. Zuletzt wurde seine Zusammensetzung dadurch ermittelt, dass man es in Wasserstoff glühte und das Gewicht des zurückbleibenden MnO bestimmte. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

Tafel I.

| Vers. | Medium | Gewicht des Oxyds nach dem 1ten Glühen = P | Gewicht des Oxyds nach dem 2ten Glühen = P′ | Gewicht des MnO | Zusammensetzung = MnOx |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Stickstoff | 0,7984 | 0,7971 | 0,7184 | Nach P, x = 1,494<br>„ P′, x = 1,486 |
| 2 | Luft | 0,891 | 0,891 | 0,798 | x = 1,517 |
| 3 | Sauerstoff | 1,084 | 1,084 | 0,969 | x = 1,527 |

Wir sehen, dass in allen 3 Fällen $Mn_2O_3$ gebildet wurde. Dieses brachte mich auf die Vermuthung, dass Schneider bei seinem Versuche $Mn_2O_3$ nur desshalb erhalten habe, weil er eine Temperatur anwandte, bei der Luft und selbst Stickstoff dasselbe Oxyd geliefert haben würde. Eine 2te Versuchsreihe zeigte indessen, dass in Sauerstoff von einer Atmosphäre Druck $Mn_2O_3$ eine stabile Verbindung selbst bei solchen Temperaturen ist, bei denen es in Berührung mit Luft zu $Mn_3O_4$ reducirt werden würde. Bei den Versuchen dieser zweiten Reihe wurde ein Platin- oder Porzellanboot mit reinem Mangansuperoxyd beschickt, in eine Porzellanröhre eingesetzt und dann während etwa einer Stunde einer heftigen Rothglühhitze ausgesetzt, während ein trockner Strom von Sauerstoff, Stickstoff oder einem Gemisch der beiden Gase

darüber geleitet wurde. Das erhaltene Manganoxyd wurde analysirt durch Bestimmung der Menge von MnO, welche es beim Glühen in Wasserstoff zurück liess. Bei den meisten Versuchen hatte das Gas, in welchem die Glühung stattfand, die Spannung der umgebenden Luft, in einigen Fällen indessen wurde der Druck des Gases dadurch vermindert, dass man dasselbe von der Porzellanröhre aus in eine grosse Glasglocke leitete, innerhalb welcher der Druck vermittelst einer Luftpumpe vermindert und constant erhalten wurde. Die folgende Tafel giebt die Resultate von 18 in dieser Weise angestellten Versuchen.

Tafel II.

| Nr. | Natur der Atmosphäre | Tension, *) in Atmosphären, des | | | Gewicht des Manganoxydes | Gewicht des erhaltenen MnO | Zusammensetzung des Manganoxydes MnOx x = |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | N | O | Gemischs von O+N. | | | |
| 1 | Sauerstoff | 0 | 1 | 1 | 0,9500 | 0,8491 | 1,527 |
| 2 | Stickstoff | 1 | 0 | 1 | 0,4269 | 0,3993 | 1,307 |
| 3 | Luft | 0,79 | 0,21 | 1 | 0,7485 | 0,6935 | 1,352 |
| 4 | Gleiche Vol. Luft und Sauerstoff | 0,40 | 0,60 | 1 | 0,6559 | 0,5879 | 1,513 |
| 5 | Stickstoff | 1 | 0 | 1 | 0,3942 | 0,3670 | 1,329 |
| 6 | Sauerstoff | 0 | 1 | 1 | 0,8738 | 0,7844 | 1,506 |
| 7 | Luft | 0,79 | 0,21 | 1 | 0,6163 | 0,5672 | 1,384 |
| 8 | 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Luft | 0,53 | 0,47 | 1 | 0,7465 | 0,6687 | 1,516 |
| 9 | Vacuum von Luft | 0,013 | 0,003 | 0,016. | 1,0256 | 0,9505 | 1,350 |
| 10,a<br>10,b | 1 Vol. Sauerstoff 5 Vol. Luft. | 0,66 | 0,34 | 1 | 0,7571<br>0,9038 | 0,6821<br>0,8098 | 1,488<br>1,515 |

1) Die für die Tensionen gegebenen Zahlen sind nur annähernd richtig.

| Nr. | Natur der Atmosphäre | Tension in Atmosphären, des N | O | Gemischs von O+N. | Gewicht des Manganoxydes. | Gewicht des erhaltenen MnO. | Zusammensetzung des Manganoxydes MnOx x = |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11,a | Mischung von Sauerstoff u. Stickstoff, beide künstlich bereitet. | 0,81 | 0,19 | 1 | 0,6756 | 0,6265 | 1,348 |
| 11,b | | | | | 0,3426 | 0,3180 | 1,343 |
| 12 | Sauerstoff von geringem Druck. | 0 | 0,17 | 0,17 | 0,9062 | 0,8412 | 1,343 |
| 13 | Sauerstoff von geringem Druck. | 0 | 0,027 | 0,027 | 0,6769 | 0,6292 | 1,336 |
| 14 | Sauerstoff von geringem Druck. | 0 | 0,16 | 0,16 | 0,6333 | 0,5876 | 1,345 |
| 15 | 1 Vol. Sauerstoff. 15 Vol. Luft | 0,74 | 0,26 | 1 | 0,8172 | 0,7362 | 1,488 |
| 16 | | | | | 0,8658 | 0,7736 | 1,529 |

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass bei allen Versuchen die Anzahl der mit 27,5 Thln. Mangan verbundenen Sauerstoffäquivalente (O = 8) sehr nahe $1^1/_2$ oder $1^1/_3$ war, d. h. dass alle Versuche entweder $Mn_2O_3$ oder $Mn_3O_4$ lieferten, intermediäre Oxyde aber nicht erhalten wurden. Die zwei Oxyde sind leicht durch ihre Farbe zu unterscheiden; $Mn_2O_3$ ist schwarz, $Mn_3O_4$ ist dunkelbraun. In einigen wenigen Fällen geschah es, dass neben (nicht gemischt mit) dem braunen Oxyd eine verhältnissmässig geringe Menge des schwarzen gebildet wurde, es war jedoch in solchen Fällen nie genug von dem letzteren vorhanden, um die mittlere Zusammensetzung des Ganzen, so wie sie die Tabelle giebt, erheblich von der des Oxyds $Mn_3O_4$ verschieden zu machen.

Bei den Versuchen, welche $Mn_3O_4$ lieferten, lag die partielle Tension des Sauerstoffs zwischen den Grenzen 0 und 0,21 Atmosphären; bei den Versuchen, in welchen $Mn_2O_3$ erhalten wurde, war die Tension des Sauerstoffs immer grösser als 0,26 und kleiner als 1 Atmosphäre. Sauerstofftensionen zwischen 0,21 und 0,26 Atmosphären kamen bei dieser Versuchsreihe nicht vor. Trotz dieser Lücke in den Versuchsdaten lässt sich mit grosser Wahrschein-

lichkeit der Satz aussprechen, dass die Function, welche die Beziehung zwischen der Zusammensetzung eines durch Glühen von $MnO_2$ in Sauerstoff erhaltenen Manganoxyds und der Tension dieses Sauerstoffs ausdrückt, eine discontinuirliche ist, in der Art, dass $Mn_2O_3$ gebildet wird bei allen Tensionen über und $Mn_3O_4$ bei allen Tensionen unter einem bestimmten Grenzwerth.

Um zu sehen, ob ein solcher Unstetigkeitspunkt wirklich existirt, und wenn so, um seine Lage genau zu bestimmen, wurde eine dritte Versuchsreihe ausgeführt. Bei diesen Versuchen bemühte ich mich, alle Umstände, welche auf die Zusammensetzung eines Manganoxyds einwirken, mit Ausnahme der partiellen Tension des Sauerstoffs, soviel als möglich constant zu halten. Reines Mangansuperoxyd wurde in ein Platinboot gebracht, dann vermittelst eines langen Streifens Platinblech in eine Porzellanröhre eingeschoben und in dieser der höchsten durch einen Hoffmann-schen Gasofen (für organische Analysen) erreichbaren Temperatur $^1/_2$ Stunde lang oder länger ausgesetzt, während ein Strom einer Mischung von Stickstoff und Sauerstoff von genau bekannter Zusammensetzung durch die Röhre ging. Dasselbe Platinboot und dieselbe Röhre wurden in allen Versuchen angewandt und es wurde Sorge getragen, bei allen Versuchen, soweit sich diess durch das Auge beurtheilen liess, denselben Hitzgrad einzuhalten. Das erhaltene Manganoxyd wurde analysirt durch Bestimmung der Menge von $Mn_3O_4$, welche es beim Glühen in theilweise von ihrem Sauerstoff befreiter Luft zurückliess.

Die Mischungen von Stickstoff und Sauerstoff wurden aus Luft und Sauerstoff bereitet und ihre Zusammensetzung durch Synthese festgestellt. Die Luft wurde in einem gläsernen Gasometer über vorher bei etwa der Temperatur des Laboratoriums mit Luft gesättigtem Wasser aufgesammelt und ihr Volum durch Messung des verdrängten Wassers bestimmt. Die Spannkraft der Luft wurde stets der der Atmosphäre gleich gemacht und ihre Temperatur wurde bei den ersten Versuchen der eines dicht beim Gasometer aufgehängten Thermometers gleichgesetzt; bei späteren Versuchen wurde sie dadurch genauer festgesetzt, dass man das ganze Gasometer in eine grosse Masse Wasser von bekannter und constanter

Temperatur eintauchte, bis über die Herstellung des Temperaturgleichgewichts kein Zweifel mehr obwalten konnte.

Das erforderliche Volum Sauerstoff wurde in einem kleinen gläsernen Gasometer abgemessen, welches zur Herstellung einer bestimmten Temperatur in ein Wasserbad eingetaucht war. Der Druck des Sauerstoffs wurde in den meisten Fällen dem der Atmosphäre dadurch gleich gemacht, dass man das Gas erst unter einem etwas höheren Drucke sammelte und nach Herstellung der gewünschten Temperatur den Ueberschuss desselben durch eine 1—2 Mm. hohe Wassersäule ausströmen liess. Der abgemessene Sauerstoff wurde in das Luftgasometer dadurch übergeführt, dass man ihn mit Wasser verdrängte, durch welches vorher während einiger Zeit Sauerstoff hindurch geleitet worden war. Das Gemisch von Sauerstoff und Luft wurde vermittelst mit Luft gesättigten Wassers verdrängt und zur Reinigung von Kohlensäure und Wasser durch mit beziehungsweise Natronkalk und Chlorcalcium gefüllte U-röhren geleitet. Die folgenden Versuche wurden in der eben beschriebenen Weise ausgeführt.

Tafel III.

Erklärung einiger Abkürzungen:

V steht für Volum, in Litern, und P für Druck, in englischen Zollen Quecksilber, eines Gases

t für Temperatur in Celsius'schen Graden.

Q für Sauerstoff-Volum in 100 Vol. der Mischung von Stickstoff und Sauerstoff.

p für partielle Tension, (in Zollen Quecksilber), des Sauerstoffs während des Versuchs.

B für Barometerstand in englischen Zollen.

W für Gewicht in Grammen.

Versuch 17 [1]).

Luft. — V = 10,9; P = dem der Atmosphäre; t nicht beobachtet.

---

1) Bei diesem wie bei den folgenden Versuchen beziehen sich die für Luft und Sauerstoff gegebenen P und V auf die feuchten Gase. Bei der Berechnung von Q und p wurde angenommen, dass 1 Vol. Luft 0,2093 Volum Sauerstoff enthalte.

Sauerstoff. V = 0,50; P = dem der Atmosphäre; t nicht beobachtet.

Da beide Gase nahezu dieselbe Temperatur hatten, so ist Q annähernd = 24,4 . . B beim Erhitzen = 29,68, also p = 7,24.

Der grösste Theil des erhaltenen Manganoxyds war braun, eine geringe Menge war schwarz.

W des Manganoxyds = 1,0716; W nach der Reduction zu $Mn_3O_4$ = 1,0683 Zusammensetzung: W von $Mn_3O_4$ = 0,9739
„ „ $Mn_2O_3$ = 0,0977.

Versuch 18.

Luft. V = 10,91; t = 12,2; P = B.

Sauerstoff V = 0,35; t = 9,5; P = B + 1,2.

Hieraus folgt: Q = 23,5; B während des Erhitzens wurde nicht abgelesen; für B = 30 ist p = 7,05.

W des Oxyds = 1,8884; nach der Reduction zu $Mn_3O_4$ = 1,8880. Verlust an Sauerstoff = 0,0004 entsprechend 0,0118 $Mn_2O_3$, der Rest bestand aus $Mn_3O_4$.

Versuch 19.

Luft. V = 10,91; t = 13,3; P = 29,92.

Sauerstoff. V = 0,54; t = 10,3; P + 30,5.

Also Q = 24,7 und da während des Glühens B = 29,84, p = 7,38

W des Manganoxyds = 0,9030; nach Reduction zu $Mn_3O_4$ = 0,8626.

Zusammensetzung: MnO 1,557 d. h. $Mn_2O_3$

Versuch 20.

Luft. V = 12,77, t = 10,5 }
Sauerstoff. V = 0,490, t = 8,3 } P dasselbe in beiden Fällen

Hieraus folgt: Q = 23,9 und da während des Glühens B = 29,46 p = 7,04. Der grösste Theil des Oxyds war braun, der Rest schwarz.

W des Oxyds 0,8222, nach Reduction zu $Mn_3O_4$ = 0,8217.

Sauerstoffverlust = 0,0005 entsprechend 0,0148 $Mn_2O_3$.

Der Rest 0,8074 bestand aus $Mn_3O_4$.

Versuch 21.

Luft. V = 11,41; t = 15,8; }
Sauerstoff. V = 0,503; t = 12,2; } P beider Gase derselbe.

Hieraus folgt: Q = 24,3 und da während des Glühens B = 29,52, p = 7,17. Man erhielt viel schwarzes Oxyd neben wenig braunem.

W des Oxyds = 1,1745, nach Reduction zu $Mn_3O_4$ = 1,1417.

Zusammensetzung: $Mn_3O_4$ = 0,2085.
$Mn_2O_3$ = 0,9710.

Versuch 22.

Luft. V = 11,9 }
Sauerstoff. V = 0,499 } P und t beider Gase dieselben.

Also: Q = 24,1 und da B während des Erhitzens = 29,82, p = 7,07 W des Oxyds = 0,8648, nach Reduction zu $Mn_3O_4$ = 0,8643. Der Sauerstoffverlust von 0,0005 entspricht 0,0148 $Mn_2O_3$.

Der Rest bestand aus $Mn_3O_4$.

### Versuch 23.

Luft. V = 11,7
Sauerstoff. V = 0,499 } P und t beider Gase dieselben.

Hieraus folgt: Q = 24,2, und da B beim Erhitzen = 29,54, p = 7,14. W des Oxyds = 0,6513, nach Reduction zu $Mn_3O_4$ = 0,6281. Also Zusammensetzung: MnO 1,510 oder $Mn_2O_3$.

### Versuch 24.

Luft. V = 14,54
Sauerstoff. V = 0,502, } P und t dieselben in beiden Fällen.

Dieses Gemisch wurde dreimal, aber jedesmal unter einem anderen Drucke angewandt.

Versuch a. Der Druck des Gasgemisches wurde etwas grösser als der der Atmosphäre gemacht, indem man das Gas nach dem Austritt aus der Porzellanröhre durch eine 4 bis 5 Zoll hohe Wasserschichte leitete. B beim Glühen = 29,96, also p 7,14.

Bei diesem Versuche wurde das Mangansuperoxyd vor dem Glühen in dem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff erst durch Glühen in reinem Sauerstoff in $Mn_2O_3$ verwandelt.

Versuch b. Das im Versuch a erhaltene Oxyd wurde in derselben Gasmischung wie vorher geglüht, aber diesmal unter dem Druck der Atmosphäre. B = 29,95, hieraus p = 7,06.

Versuch c. Das durch Versuch b erhaltene Oxyd wurde abermals in dem Gasgemische geglüht, diesmal aber unter einem etwas geringeren Drucke als dem der Atmosphäre. Das Gas wurde nämlich von der Porzellanröhre aus in einen grossen Ballon geleitet, in welchem der Druck durch beständiges Saugen vermindert und constant erhalten wurde. Die Tension innerhalb des Ballons wurde durch ein Wassermanometer gemessen, und die Höhe des letzteren so genau als möglich bei 5,5 Zoll gehalten.

B = 29,9; hieraus folgt: p = 6,95

Endlich wurde das durch Versuch c erhaltene Oxyd zu $Mn_3O_4$ reducirt.

Die Zusammensetzung der in diesen Versuchen erhaltenen Oxyde ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

Gewicht des angewandten $Mn_2O_3$ = 1,1852.

| Versuch | p | W des Oxyds | Zusammensetzung |
|---|---|---|---|
| a | 7,14 | 1,1842 | $MnO_{1,503}$ |
| b | 7,06 | 1,1842 | $MnO_{1,503}$ |
| c | 6,95 | 1,1469 | 1,0463 $Mn_3O_4$ (braun)<br>0,1006 $Mn_2O_3$ (schwarz) |
| Nach Reduction | | 1,1435 | $Mn_3O_4$ |

Wir sehen, dass unter einer Sauerstofftension von 7,06 Zoll $Mn_2O_3$ unzersetzt blieb, während es bei Verminderung dieser Tension auf 6,95 grösstentheils zu $Mn_3O_4$ reducirt wurde. Unter den bei diesen Versuchen obwaltenden Umständen scheint also der oben erwähnte Discontinuitätspunkt nahezu 6,95 Zoll Sauerstofftension zu entsprechen

Versuch 25.

Luft. V = 14,00
Sauerstoff. V = 0,407 } t und P beider Gase dieselben.

Versuch a. Druck des Gasgemisches = Atmosphäre + 6,8 Zoll Wasserdruck; da nun B = 30,03, so folgt p = 7,07.

Versuch b. Dieselbe Gasmischung wie bei Versuch a. Druck = B = 30,05; hieraus folgt p = 6,96.

Die Zusammensetzung der Oxyde wird weiter unten gegeben werden.

Versuch 26.

Luft. V = 14,02
Sauerstoff. V = 0,408 } P und t dieselben in beiden Fällen.

Versuch a. In diesem Gasgemische wurde das durch Versuch 25 b erhaltene Oxyd geglüht. B = 30,02; hieraus folgt p = 6,95.

Versuch b. 11,26 Liter von dem Reste des in Versuch a angewandten Gasgemisches von 14° wurden gemischt mit 1,00 Liter Luft von 8°. Druck beider Gase derselbe. In diesem Gemisch wurde das bei Versuch a erhaltene Oxyd geglüht. B = 30,04, also p = 6,90.

Versuch c. 8,75 Liter, bei 11°, desselben Gasgemisches wie es bei Versuch b angewandt worden war, wurden mit 0,50

Liter Luft von 8° gemischt. Druck beider Gase derselbe. In dem so erhaltenen Gemische wurde das Oxyd von Versuch b geglüht. B = 30,05, also p = 6,87.

Versuch d. Das durch Versuch c erhaltene Oxyd wurde nochmals in derselben Gasmischung geglüht. B = 30,03, also p = 6,87.

Versuch e. Das durch Versuch d erhaltene Oxyd wurde zu $Mn_3O_4$ reducirt.

Zusammensetzung der bei den Versuchen 25 und 26 erhaltenen Oxyde.

| Versuch | p | W des Oxyds | Zusammensetzung. |
|---|---|---|---|
| 25, a | 7,07 | 0,7982 | $MnO_{1,505}$ |
| 25, b | 6,96 | 0,7982 | $MnO_{1,505}$ |
| 26, a | 6,95 | 0,7953 | 0,0829 $Mn_3O_4$<br>0,7124 $Mn_2O_3$ |
| 26, b | 6,90 | 0,7982 | $MnO_{1,505}$ |
| 26, c | 6,87 | nicht gewogen | Schwarzes und braunes Oxyd neben einander |
| 26, d | 6,87 | 0,7745 | 0,1184 $Mn_2O_3$<br>0,6561 $Mn_3O_4$ |
| 26, e | | 0,7705 | $Mn_3O_4$ |

Um die bei den beschriebenen Versuchen angewandten Temperaturen einigermassen zu definiren, mag angeführt werden, dass einem directen Versuche zufolge die Hitze, der das Manganoxyd ausgesetzt worden war, Aluminium zum Schmelzen brachte, nicht aber reines Silber.

Wir sehen, dass auch bei den Versuchen dieser 3ten Reihe immer nur die beiden Oxyde $Mn_2O_3$ und $Mn_3O_4$ erhalten wurden, bald das eine, bald das andere, manchmal beide neben einander, im letzteren Falle immer in der Art, dass das eine Oxyd stark vorherrschte. $Mn_2O_3$ wurde allein gebildet oder herrschte vor bei den Versuchen

Nr. 19 — 21 — 24,a — 23 — 25,a — 24,b — 25,b — 26,b,
p 7,38 — 7,17 — 7,14 — 7,14 — 7,07 — 7,06 — 6,96 — 6,90

$Mn_3O_4$ wurde allein oder in vorherrschender Menge erhalten bei den Versuchen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| No. | 26,d | 24,c | 20 | 22 |
| p = | 6,87 | 6,95 | 7,04 | 7,07 [1]. |

Diese Resultate scheinen die aus der 2ten Reihe gezogenen Folgerungen zu bestätigen. Versuche 24,b und 24,c und auch Versuche 26,b und 26,d zeigen deutlich, dass bei einer gewissen Temperatur und in einer bestimmten Atmosphäre von Sauerstoff und Stickstoff $Mn_2O_3$ stabil sein kann, während caeteris paribus eine geringe Verminderung in der Tension des Sauerstoffs seine Reduction zu $Mn_3O_4$ veranlasst. Der Grenzwerth, welcher die den beiden Oxyden beziehungsweise entsprechenden Sauerstofftensionen von einander scheidet, ist ohne Zweifel mit der Temperatur veränderlich. Wenn wir annehmen, dass die diese Abhängigkeit ausdrückende Function eine stetige sei und in Betracht ziehen, dass die bei den verschiedenen Versuchen der 3ten Reihe herrschenden Temperaturen für nichts weniger als identisch gelten können, so findet das aus der obigen Zusammenstellung folgende sonderbare Resultat, dass sich unter Sauerstofftensionen zwischen 6,90 und 7,07 Zoll bald das eine, bald das andere der zwei Oxyde bildet, seine natürliche Erklärung.

Zum Schlusse sage ich Herrn Franz Jones für die werthvolle Hülfe, welche er mir beim Beginn dieser Arbeit leistete, meinen aufrichtigen Dank.

Universitäts-Laboratorium in Edinburg.

---

## *P. de Wilde.* Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen der salpetersauren und salpetrigsauren Alkalien.

Kaliumamalgam wurde, wie bekannt, in der organischen Chemie zuerst angewandt von Melsens bei der Umwandlung der Trichlor-

1) Versuch 18 ist hier nicht aufgeführt, weil der Barometerstand während des Erhitzens nicht beobachtet wurde. Versuch 17 ist weggelassen, weil der aus demselben sich ergebende hohe Werth für p wahrscheinlich durch einen unbemerkten Irrthum bei der Synthese der Gasmischung herbeigeführt wurde.

essigsäure in Essigsäure. Seitdem verwendete man mit Vortheil statt — Kaliums — Natriumamalgam und es zeigte die schöne Reaction von Melsens eine sehr grosse Allgemeinheit. Die meisten Chlor- und Bromsubstitutionsproducte können durch dieses kräftige Reductionsmittel wieder als Wasserstoffverbindungen hergestellt werden.

Bemerkenswerthe Arbeiten zeigten in neuerer Zeit auch, dass durch Natriumamalgam eine directe Wasserstoffaufnahme bewirkt werden könne.

Es ist zu bedauern, dass dieses Mittel, das in den Händen von Wurtz, Kekulé, Lourenço und Andern so glänzende Resultate lieferte, in der anorganischen Chemie nur die eine Anwendung zur Darstellung des Ammoniumamalgams fand.

Geleitet von diesen Gedanken, die durch die längst bekannte Thatsachen bestärkt wurden, dass man durch nascirenden Wasserstoff Salpetersäure in Ammoniak überführen kann, untersuchte ich die Einwirkung des Natriumamalgams auf die salpetersauren und salpetrigsauren Alkalien.

Das bei meinen Versuchen angewandte Amalgam enthielt 3 bis 4 Proc. Natrium. Es lässt sich in harte spröde Platten formen, die vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden.

Wenn man Stücke dieses Amalgams in eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Kali oder Natron fallen lässt, bemerkt man unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine heftige Gasentwicklung. Das Experiment lässt sich leicht anstellen in einem Glastrichter mit zugeschmolzenem Rohr, man kann so das Gas direct auffangen in Glocken, die man in die Flüssigkeit stülpt.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man die obigen Lösungen in 20facher Verdünnung anwendet.

Sie bleibt auch dieselbe bei concentrirten und verdünnten Lösungen von salpetrigsaurem Kali.

In allen angeführten Fällen ist die sich bildende Menge Ammoniak sehr gering. Bei aller Sorgfalt konnte ich dasselbe in den concentrirten Lösungen gar nicht und in den verdünnten nur in Spuren nachweisen.

Schwefelsäure entbindet aus einer mit Amalgam behandelten Lösung eines salpetersauren Salzes rothe Dämpfe, als Beweis, dass ein Theil der Salpetersäure zu Salpetrigsäure reducirt wurde.

Salpetersaures Ammoniak verhält sich gegen Natriumamalgam wie die Natron- und Kalisalze. Es entsteht kein Ammoniumamalgam; die Gasentwicklung ist sehr intensiv, es wird Geruch nach Ammoniak bemerkbar, der herrührt von der Einwirkung des Natriums auf das salpetersaure Salz und dann von dem Ammoniak des zersetzten Salzes.

Unter besonderen Bedingungen, indem man einen Ueberschuss von Amalgam mit den Salzlösungen in Berührung bringt, kann man eine bedeutendere Quantität Ammoniak erzeugen.

Am sichersten gelangt man zu diesem Resultat, wenn man die Auflösung des salpetersauren oder salpetrigsauren Alkalis tropfenweise auf die Stücke des Amalgams bringt, so dass diese nie ganz bedeckt sind. Es findet auch auf diese Art noch heftige Gasentwicklung statt, aber es giebt sich auch ein deutlicher Ammoniakgeruch kund.

Man kann die Reaction bedeutend mässigen, wenn man ein Amalgam anwendet, dass 1 Proc. Natrium und 15 bis 20 Proc. Zink enthält; es entwickeln sich dann kaum einige Gasblasen und fast aller Stickstoff wird in Ammoniak verwandelt.

Ich beobachtete ebenso, dass, wenn man eine genügende Menge Natriumamalgam zu der Lösung des salpetersauren Salzes bringt, aller Stickstoff ausgetrieben werden kann, so dass die Flüssigkeit nur noch Alkali enthält. Diese Thatsache ist sehr leicht zu constatiren, da die geringste Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure mit Schwefelsäure oder Eisenvitriol die braune Färbung giebt.

Um die Zusammensetzung der entweichenden Gase zu bestimmen, unterwarf ich solche aufmerksamer Untersuchung.

Die Gase unterhalten mehr oder weniger leicht die Verbrennung; immer in geringerem Grade als Sauerstoff und Stickoxydul. Sie verpuffen mit Wasserstoff.

(Fortsetzung folgt.)

# Beiträge zur Kenntniss der Diazosäuren.

Von *Peter Griess*.

(Eingesandt am 28. Juli 1864.)

Wie ich früher durch das Studium der Zersetzungsproducte der Diazo-Amidobenzoesäure gezeigt habe, lässt sich dieselbe zweckmässig als eine Doppelsäure von Diazobenzoesäure und Amidobenzoesäure auffassen. Ich habe jetzt noch einen weiteren Beweis für die Berechtigung dieser Ansicht anzuführen, bestehend in der Thatsache, dass sich diese Doppelsäure direct aus ihren beiden Gliedern zusammensetzen lässt. Vermischt man nämlich die wässrigen Lösungen von Salpetersäure-Diazobenzoesäure und Amidobenzoesäure, so wird sofort Diazo-Amidobenzoesäure ausgeschieden, die sich durch Waschen mit Alkohol leicht rein erhalten lässt.

$$\underbrace{C_7H_4N_2O_2,NHO_3}_{\text{Salpetersaure Diazobenzoesäure}} + \underbrace{2\,C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoesäure}} = \underbrace{C_{14}H_{11}N_3O_4}_{\text{Diazo-Amidobenzoesäure}} + \underbrace{C_7H_7NO_2,NHO_3}_{\text{Salpetersaure Amidobenzoesäure.}}$$

Eine der Diazobenzoesäure isomere Doppelsäure wird erhalten, wenn man die Lösung der Salpetersäure-Diazobenzoesäure mit wässriger Amidodracylsäure zusammenbringt. Ich will deren Constitution vorläufig durch die Formel $\left\{\begin{matrix} bC_7H_4N_2O_2 \\ dC_7H_7NO_2 \end{matrix}\right\}$ ausdrücken [1]. Lässt man umgekehrt auf Salpetersäure-Diazodracylsäure [2]) Amidobenzoesäure und Amidodracylsäure einwirken, so werden wiederum Doppelsäuren gebildet, die mit Diazo-Amidobenzoesäure gleiche Zusammensetzung haben. Da anzunehmen ist, dass auch sie

---

1) Um nicht zu Missverständnissen Veranlassung zu geben, will ich hier besonders hervorheben, dass die in diese Formel eingeführten kleinen Buchstaben keine andere Bedeutung haben, als anzuzeigen, dass sich das eine Glied der Doppelsäure von Benzoesäure und das andere von Dracylsäure ableitet.

2) Salpetersäure-Diazo-Dracylsäure wird genau auf dieselbe Weise wie die Salpetersäure-Diazobenzoesäure dargestellt (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 120 S. 125). Sie krystallisirt wie diese in weissen Prismen, die ebenfalls sehr explosiv sind.

mit der letzteren nur isomer sind, so könnten ihre Formeln in folgender Weise geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} d\,C_7H_4N_2O_2 \\ b\,C_7H_7NO_2 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} d\,C_7H_4N_2O_2 \\ d\,C_7H_7NO_2 \end{matrix}\right\}$$

Diazodracyl-Amidobenzoesäure  Diazodracyl-Amidodracylzoesäure.

Mit der Existenz dieser 4 Verbindungen scheint jedoch die Reihe dieser isomeren Doppelsäuren noch nicht geschlossen zu sein. In der That führt man auch noch die Anthranilsäure und die Salpetersäure-Diazosalylsäure (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 117 S. 39) in den Kreis der erwähnten Reactionen ein, so lässt sich durch eine bekannte mathematische Regel zeigen, dass die Zahl derselben sich bis auf 9 erhöhen lassen wird [1]).

Wie sich von selbst versteht, können auch derartige Doppelsäuren dargestellt werden, wo jedes der beiden Glieder sich von einer verschieden zusammengesetzten Normalsäure ableitet. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Amidobenzoesäure auf Salpetersäure-Diazoanissäure, Diazoanis-Amidobenzoesäure $\left\{\begin{matrix} C_8H_6N_2O_3 \\ C_7H_7NO_2 \end{matrix}\right\}$, und ebenso wird beim Zusammenbringen von Salpetersäure-Diazobenzoesäure und Amidotoluylsäure, Diazobenzoe-Amidotoluylsäure, $\left\{\begin{matrix} C_7H_4N_2O_2 \\ C_8H_9NO_2 \end{matrix}\right\}$ erhalten werden können. Da wie ohne Weiteres ersichtlich ist, auch hier wieder Isomerien möglich sind, so ergiebt sich, dass die Anzahl solcher Doppelsäuren fast unbegrenzt ist.

Was die physikalischen Eigenschaften dieser Körper anbelangt, so sind sie alle der Diazo-Amidobenzoesäure sehr ähnlich und es wird desshalb noch ein genaues Studium ihrer Zersetzungsproducte nöthig sein, um die angedeuteten Isomerien in jeder Richtung begründen zu können.

---

1) Bezeichnet man
Diazobenzoesäure mit db
Amidobenzoesäure „ ab
Diazodracylsäure „ dd
Amidodracylsäure „ ad
Diazosalylsäure „ ds
Anthranilsäure „ at

so liesse sich die Verschiedenheit dieser 9 möglichen Säuren durch folgende Tabelle versinnlichen:

$$\left\{\begin{matrix} db \\ ab \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} dd \\ ad \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} ds \\ at \end{matrix}\right\}$$

$$\left\{\begin{matrix} db \\ ad \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} dd \\ ab \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} ds \\ ab \end{matrix}\right\}$$

$$\left\{\begin{matrix} db \\ at \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} dd \\ at \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} ds \\ ad \end{matrix}\right\}$$

# Ueber eine Oxydationsspaltung der Choloïdinsäure und Betrachtungen über die Abstammung der Gallensäuren.

Von Dr. *A. Froehde.*

Vorläufige Mittheilung.

(Eingesandt am 26. Juli 1864.)

Fast allgemein sieht man jetzt die Cholsäure als eine gepaarte oder substituirte Fettsäure an und unterstützt diese Ansicht sowohl durch chemische als physiologische Gründe.

Lehmann [1]) schliesst aus den Oxydationsproducten der Chol- und Choloïdinsäure, dass beide Verbindungen in einem nahen Zusammenhange mit der Oelsäure stehen; nimmt man daher letztere in jenen an, so bleibt ein Atomcomplex, der der wasserfreien Cholsterinsäure polymer ist.

$$C_{48}H_{40}O_{10} - C_{36}H_{34}O_4 = C_{12}H_6O_6.$$

C. Schmidt hält die Cholsäure und den Zucker für intermediäre Oxydationsproducte des Fettes der Art, dass aus der Säure des Fettes Cholsäure und aus dem Glycerin desselben sich Zucker bilden könne. Denkt man sich nämlich in der Fettsäure mit dem Kohlenstofffactor $C_{48}$ einen Theil des Wasserstoffs durch Sauerstoff ersetzt, so erhält man die Formel der Cholsäure:

$$C_{48}\begin{matrix}H_{40}\\H_7\end{matrix}\Big\{O_3 \; \ldots\ldots \; C_{48}H_{40}\Big\{\begin{matrix}O_3\\O_7\end{matrix}.$$

Frerichs und Städeler [2]) sprechen den Gedanken aus, dass die Cholsäure eine der Ricinusölsäure homologe, mit Saligenin gepaarte Säure sein könnte:

$$C_{34}H_{32}O_6 + C_{14}H_8O_4 = C_{48}H_{40}O_{10}.$$

Früher, als man der Proteintheorie huldigte, brachte man die Gallensäuren mit den Albuminaten in Beziehung, und dachte sich z. B. dass aus dem Protein durch Aussonderung von Gallensäure Leim entstehe. Wenn auch ein und der andere Forscher [3]) die-

---

1) Lehmann, Lehrbuch der physiologischen Chemie 2te Aufl. I. 251. Man vergleiche hierüber die lichtvolle Darstellung im Lehrbuch der physiologischen Chemie von Gorup-Besanez. S. 181—188.

2) v. Gorup-Besanez. Lehrbuch S. 186.

3) z. B. Bödeker hält es für nicht unwahrscheinlich, dass das Chondrin im Kreislauf in Harnstoff, Glycogen, Glycocholsäure und Wasser zerfalle. Ann. Chem. Pharm.. CXVII. 111.

ser oder einer ähnlichen Theorie nicht abgeneigt sich zeigt, so findet man doch in den neueren Lehrbüchern der physiologischen Chemie und Physiologie keine Berücksichtigung derselben mehr.

Die Annahme einer Betheiligung der Fette oder der Albuminate bei der Bildung der Gallensäuren stehen übrigens nicht so schroff gegenüber, wie es auf den ersten Blick scheint. Die eine lässt sich auf die andere zurückführen, wenn man die Hypothese, die Liebig zuerst aussprach und für die sich im Laufe der Zeit immer mehr Beweise angehäuft haben, festhält, dass eine Bildung von Fetten aus den Albuminaten stattfinden möge. Sieht man auch von einer aus pathologischen Thatsachen erschlossenen Umwandlung von Albuminaten in Fett, selbst von den Versuchen Burdachs und Hoppe's, die zu Gunsten dieser Umwandlung ausfielen, ab, so sprechen doch folgende zwei wichtige Thatsachen für eine derartige Theorie.

Pettenkofer und Voit [1]) fanden nämlich bei ihren wichtigen Versuchen über die Respiration, dass bei einer aus Fett und Fleisch gemischten Nahrung ein sehr starker Fettansatz erfolgt, dass dagegen bei einer reichlichen Fütterung mit Stärke oder Zucker sich nicht mit Sicherheit eine Fetterzeugung aus diesen Stoffen erschliessen liess. Sie halten es daher für sehr wahrscheinlich, „dass jeder Ansatz von Fett nur durch Fett ermöglicht wird, entweder aus dem in der Nahrung aufgenommenen Fett oder aus dem bei der Zersetzung von Fleisch im Organismus entstandenen.“ Die Anwesenheit von Kohlehydraten bewirke nicht, dass Fett daraus entsteht, sondern schützen nur das Fett des Fleisches vor der Oxydation zu Kohlensäure und Wasser.

Ferner lässt sich das Auftreten von Fett bei der Gährung von Fett-freien Substanzen, das Pasteur beobachtet hat, nicht anders begreifen, als dass man seine Bildung aus den Albuminaten sich denkt.

Kann man daher eine Bildung von Fett aus den Albuminaten als höchst wahrscheinlich annehmen, so muss man die Frage aufstellen, wie ist die Ueberführung der Albuminate in Fett zu den-

1) Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. II. S. 57.

kan und wo und in welchen Organen findet sie statt? Hier drängt sich nun der Gedanke auf, dass die Cholsäure, die nach ihren Zersetzungen und aus physiologischen und pathologischen Gründen eine gepaarte Fettsäure ist, deren Paarling aber bisher sich nicht bestimmen liess, ebenso gut wie aus den Fetten auch aus den Albuminaten, die ja im Organismus aller Wahrscheinlichkeit in Fette umgewandelt werden, ihren Ursprung nehmen kann, ohne dass man die bisherige Anschauung von derselben als einer gepaarten Fettsäure aufzugeben braucht.

Welche Andeutungen für die Vermuthung einer Abstammung der Cholsäure aus den Albuminaten und überhaupt über ihre Constitution finden wir in den bisher bekannten Thatsachen?

Redtenbacher [1]) fand unter den Oxydationsproducten der Choloïdinsäure durch Salpetersäure ein Oel, welches bedeutend schwerer als Wasser ist, sauer reagirt, äusserst stechend riecht, zu Thränen reizt und Kopfschmerzen verursacht, beim Erwärmen salpetrige Säure entwickelt und bis 100° erhitzt, verpufft. Es zersetzte sich durch Alkalien in eine gelbe Alkaliverbindung (Nitrocholsäure) und in ein anderes Oel von zimmtartigem Geruch, das Cholacrol, wobei bisweilen eine violette Farbe eintrat. Ganz dieselben Eigenschaften besitzt und dasselbe Verhalten zeigt der von Mühlhäuser [2]) durch Einwirkung von Salpetersalzsäure auf Albuminate (Eiweiss, Fibrin, Kleber) erhaltene und Chlorazol genannte Körper, welcher nach demnächst zu veröffentlichenden Untersuchungen auch aus Harn erhalten werden kann, und ebenfalls von Kalilauge schön gelb oder roth, durch Kalihydrat schön violett gefärbt wurde, während sich ein zimmtölähnlicher Geruch entwickelte. Der Rückstand enthielt salpetersaures Kali und Chlorkalium und eine Kaliverbindung, welche mit verdünnter Schwefelsäure eine Oelschicht vom Geruch der Butter- und Baldriansäure abschied. Mit concentrirter Schwefelsäure zersetzte sich das Chlorazol unter Ausstossung von salz- und salpetersauren Dämpfen und färbte sich roth. Bei

1) Annalen 57. S. 154.
2) Daselbst 90 S. 174.

der Destillation der Mischung ging ein schwach gefärbtes Oel über, welches mit Chromsäureoxydationsmischung versetzt und destillirt ein weiteres Destillat lieferte, das ähnlich wie Bittermandelöl roch und Flocken einer aromatischen Säure enthielt. Letzteres Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft, setzte mit verdünnter Schwefelsäure röthliche Flocken ab, während sich der Geruch der Essig- und Baldriansäure entwickelte. Die Flocken erwiesen sich durch ihre Eigenschaften und bei der Analyse als Collinsäure. In dem Rückstand des mit concentrirter Schwefelsäure destillirten Chlorazols schied sich ein braunes Harz ab, welches erhitzt schmolz und sich in weissen Dämpfen verflüchtigte. Fügt man zu dem Chlorazol eine Lösung von salpetersaurem Silber und kocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Chlorsilber und Silberoxyd und setzt man etwas Ammoniak zu, so bildet sich beim Stehen der Silberspiegel, den die Aldehyde zeigen. Das Chlorazol zeigte also ganz ähnliche Eigenschaften, wie das von Nadeler[1]) bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali und Salpeter erhaltene Acetoäthylnitrat von der Formel $C_4H_4O_2$, 2 $(C_4H_5O.NO_5)$ und ist also ein Gemisch von durch Chlor- und $NO_4$ subsituirten Aldehyden der Fettsäure- und Benzoesäure-Reihe, deren Trennung durch fractionirte Destillation wegen eintretender Zersetzung aufgegeben werden musste.

Es stand nun zu erwarten, dass das schwere Oel, welches Redtenbacher aus der Choloïdinsäure durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt und aus dem die Fettsäureverbindungen entfernt wurden, ebenfalls eine Nitroverbindung des Aldehyds der Collinsäure sei.

Ferner fällt es auf, dass zwei wesentliche Bestandtheile der Galle, nämlich die Cholsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$ und das Cholsterin $C_{52}H_{44}O_2$ dieselbe Differenz an Kohlenstoff und Wasserstoffatomen zeigen und andererseits, dass die Differenz dieselbe ist, wie bei den Säuren und Aldehyden der Benzoylreihe. Man kann also vermuthen,

1) Annalen der Chemie 116. S. 173.

dass in beiden Verbindungen ein Radical von der Formel $C_{2n}H_{2n}q_{-9}$ enthalten sei.

Eine weitere Unterstützung für die Vermuthung, dass die Cholsäure ein Radical aus der Benzoyl-Reihe enthielte, lag mir einige Zeit lang in der grossen Uebereinstimmung der Choloïdansäure [1]) mit der Terephtalsäure, wie diese Warren de la Rue und H. Müller beschreiben [2]). Es ist diess aus beigefügter Zusammenstellung der Haupteigenschaften beider Säuren ersichtlich:

Terephtalsäure: Die Krystalle auf einem Filter gesammelt, trocknen zu einer papierähnlichen seideglänzenden Masse zusammen.

Choloïdansäure: Trocknet man die Krystalle auf einem Filter, so schrumpfen sie zu einer asbestartigen Haut ein.

T. Nicht bemerkbar löslich in Wasser, Aether, Essigsäure, Chloroform, löst sich in concentrirter Schwefelsäure namentlich in der Wärme in beträchtlicher Menge und wird auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Chol. In heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten aus dieser Lösung, in Alkohol dagegen leicht löslich und krystallisirt heraus; löst sich in warmer Salzsäure oder Salpetersäure unverändert.

T. sublimirt beim Erhitzen ohne vorgängige Schmelzung. Chol. Schmilzt bei höherer Temperatur, schwärzt sich und hinterlässt einen kohligen Rückstand; angezündet brennt sie mit russender Flamme.

T. Die Alkalisalze lassen sich deutlich krystallisirt erhalten; das Kalk- und Barytsalz sind weniger löslich als die der Alkalien. Chol. Die Alkalisalze krystallisiren nicht; die Verbindungen mit alkalischen Erden sind unlöslich oder schwer löslich, die Silber- und Bleisalze beider Säuren bilden flockige oder molkige Niederschläge, welche sich bei der Chol. beim Auswaschen mit Wasser zerlegen.

Beide Säuren zeigen beinahe dasselbe Atomgewicht, nämlich Terephtalsäure 166, Choloïdansäure 167; aus der Analyse des Bleisalzes letztere berechnet sich 83,5 d. h. beinahe die Hälfte

---

1) Ann. Chem. Pharm. LVII. 159.

2) Ebendaselbst CXXI. 86.

vom Atomgewicht der Terephtalsäure. Aus diesem Grunde lässt sich wohl schwerlich die empirische Formel der Choloïdansäure, wie diess in den Lehrbüchern geschieht, zu $C_{32}H_{24}O_{14}$ verdoppeln.

Die Unterschiede in den Eigenschaften und Verbindungen beider Säuren sind nicht so gross als es scheint, da die Beobachtungen nicht vollständig und quantitative Löslichkeitsbestimmungen nicht vorliegen. Die Hauptverschiedenheit beider Säuren liegt in dem grösseren Wasserstoffgehalt der Choloïdansäure.

Zur Prüfung dieser Vermuthung wurden wiederholt hinreichende Mengen von Choloïdinsäure, die aus dem glycocholsauren und taurocholsauren Natron von Rindsgalle durch Kochen mit Salzsäure, bis sich die harzartige Choloïdinsäure abgeschieden hatte, dargestellt waren, der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure unterworfen, was desshalb passend schien, weil die aromatischen Aldehyde und Säuren von diesem Oxydationsmittel langsamer angegriffen werden.

Die Choloïdinsäure wurde, da sie grösstentheils in Dyslysin übergeht, nur langsam angegriffen; bald trat beim Destillat ein Geruch auf, der dem ähnelte, welcher am Ende der Einwirkung desselben Oxydationsmittels auf Albuminate zu beobachten ist. Dass derselbe nicht von Blausäure herrührte, die von etwa zurückgebliebenem Schleim hätte herstammen können, wurde durch Versuche festgestellt. Nach einiger Zeit schwammen im Destillat weissliche Flocken, einmal bei sehr heftiger Einwirkung bald erstarrende Oeltröpfchen, welche sehr leicht beim Schütteln von Aether aufgenommen wurden. Sie lösten sich leicht in Alkalien und bräunten sich bei etwas überschüssigem Alkali beim Eindampfen. Das Destillat liess, nachdem es mit kohlensaurem Natron gesättigt und nahezu eingedampft worden war, auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure eine röthliche flockige Masse, welche sich schwer in heissem Wasser löste, sich hierbei zum Theil unter Verbreitung eines stechenden, zum Husten reizenden Geruchs verflüchtigte, sehr leicht von Aether, nicht so leicht von Weingeist aufgenommen wurde, aus der ätherischen Lösung durch Wasser wieder flockig niederfiel oder nach dem Verdunsten des Aethers als wachsartige röthliche Masse zurückblieb und einen

scharfen stechenden Geschmack besass. Erhitzt schmolz und sublimirte sie. Sie konnte desshalb weder Caprinsäure sein, wenn auch diese in sehr kleiner Menge ihr anhaften mochte, noch Oxytolsäure, die erst bei höherer Temperatur schmilzt. In der ammoniakalischen Lösung wurde sie von salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der sich kaum in heissem Wasser löste. Das Silbersalz, das sich am Licht schwärzte, verbreitete beim Erhitzen den eigenthümlichen Geruch zersetzter Säuren der Benzoësäurereihe.

0,2213 lieferten 0,1903 AgCl = 64,72 Proc. Silber. Für $C_{12}H_9AgO_4,AgO$ berechnet sich 65.25 Proc. Die Säure war daher Collinsäure.

Das von ihr befreite Filtrat enthielt, wie zu erwarten stand, Essigsäure und sehr geringe Mengen der übrigen flüchtigen Fettsäuren, aber keine Benzoësäure. Ohne Zweifel ist die Säure aus dem Aldehyd hervorgegangen und es ist sehr wahrscheinlich, dass das Cholacrol [1]) ein Derivat dieses Aldehyds sei, wodurch seine Formel ganz analog der des Acetoäthylnitrats wird:

| | Acetoäthylnitrat | Nitrocollylhydrürnitrat |
|---|---|---|
| | $C_4H_4O_2 . 2 (C_4H_5O,NO_5)$ | $C_{12}H_3(NO_4)O_2 . 2 (HONO_5) + H_2O_2$ |
| | berechnet: | gefunden nach Redtenbacher. |
| $C_{12}$ | 25,62 | 25,96 |
| $H_7$ | 2,49 | 2,80 |
| $N_3$ | 14,95 | 15,14 |
| $O_{20}$ | 56,94 | 56,10 |
| | 100 | 100 |

| Terephtalsäure | | Insolinsäure | | Oxytolsäure | | Choloïdansäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | 57,83 | $C_{18}$ | 60,00 | $C_{14}$ | 60,87 | C | 58,46 |
| $H_6$ | 3,62 | $H_8$ | 4,44 | $H_6$ | 4,35 | H | 7,47; |

allein, wenn man auch durchaus nicht die Richtigkeit der Analyse eines so

1) Die Nitrocholsäure lässt sich als eine durch $NO_4$ substituirte Parabansäure betrachten:

$$\text{Parabansäure} \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_7 \end{matrix}\right\} N_2 = \begin{matrix} H \\ C_2N \end{matrix}\Big\} N \;\; \begin{matrix} C_4O_4 \\ H \end{matrix}\Big\} O_2 \qquad \text{Nitrocholsäure} \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (NO_4) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \begin{matrix} H \\ C_2N \end{matrix}\Big\} N \;\; \begin{matrix} (NO_4)_2 \\ H \end{matrix}\Big\} O_2$$

$$\text{Kaliverbindung} \begin{matrix} H \\ C_2N \end{matrix}\Big\} N \;\; \begin{matrix} (NO_4)_2 \\ K \end{matrix}\Big\} O_2$$

ausgezeichneten Chemikers in Frage stellen kann, so lässt sich doch der Zweifel nicht unterdrücken, dass die Choloïdansäure vollständig frei war von dem harzartigen schwerlöslichen Körper, der durch Behandeln der unreinen Säure mit Wasser und Abdampfen entfernt wurde, da dieser schwer mit den Wasserdämpfen übergeht und als Abkömmling des Dyslysins wasserstoffreich sein kann.

Es ist somit eine Spaltung der Choloïdinsäure in das Aldehyd der Collinsäure $C_{12}H_4O_2$, das aber grösstentheils in die Säure übergeht, und in einen Körper, der bei der Oxydation flüchtige Fettsäure giebt, erwiesen; letzterer muss durch andere Mittel studirt werden. Zieht man nun von der Formel der Choloïdinsäure $C_{12}H_4O_2$ ab, so erhält man als Rest $C_{36}H_{34}O_6$:

$$C_{48}H_{38}O_8 - C_{12}H_4O_2 = C_{36}H_{34}O_6 = C_{32}H_{31}(C_4H_3O_2)O_4$$

d. h. einen der Ricinusölsäure gleichen oder isomeren Körper oder auch ein höheres Oxyd der Oelsäure, die ja leicht Sauerstoff aufnimmt. Der obige Versuch führt also auf einem andern Wege zu der jetzt geltenden, durch physiologische und pathologische Thatsachen unterstützten Ansicht, die Cholsäure sei eine gepaarte Fettsäure, so zwar, dass der Paarling näher bestimmt wird.

Wie man sieht, kommt die von Frerichs und Städeler ausgesprochene Vermuthung diesem Versuch am nächsten.

Bekanntlich erhält man nun das Aldehyd $C_{12}H_4O_2$ und die Collinsäure selbst durch verschiedene Oxydationsmittel aus den Albuminaten, und da es durchaus nicht denkbar ist, dass man beide aus einer Fettsäure oder Glycerin oder Zucker erhalten wird, so ist es klar, dass das in Cholsäure oder Choloïdinsäure enthaltene Collyl nur aus einem Albuminat seinen Ursprung nehmen kann und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem im Leberkreislauf verschwindenden Fibrin.

Es fragt sich nun weiter, woher nimmt der Körper, der nach Abzug des Aldehyds zurückbleibt, dessen Formel $C_{36}H_{34}O_6$ ist, seinen Ursprung? ebenfalls aus den Albuminaten oder aus den Fetten? Erwägt man aber, dass die Albuminate nicht nur Glycin und Taurin, sondern auch Collylhydrür zur Bildung der Gallensäuren liefern, dass ferner aus ihrer Spaltung höchst wahrscheinlich der Zucker der Leber seinen Ursprung nimmt, und dass das Cholin der Galle kaum anders woher als aus dem Leucin der Al-

buminate herstammen kann, so ist der Schluss nicht unberechtigt, dass auch dieser letztere Rest $C_{36}H_{31}O_6$ aus ihnen entnommen werden mag, oder mit andern Worten, dass alle Bestandtheile der Gallensäuren aus den Albuminaten ihre Entstehung nehmen.

Giebt man diess zu, wodurch eine grosse Einfachheit der Hypothesen herbeigeführt wird, so folgt weiter, dass aus den Albuminaten ein mit einer Fettsäure identischer oder daraus derivirender Körper seinen Ursprung nimmt und es erklärt sich hieraus, dass bei der Oxydation oder auch beim Behandeln letzterer mit Kalihydrat dieselben flüchtigen Fettsäuren auftreten, welche man bei der Einwirkung derselben Agentien auf Choloïdinsäure beobachtet. Mit einem Wort, es wird wahrscheinlich und chemisch begreifbar, dass und wie aus den Albuminaten sich Fettsäuren bilden können. Demgemäss ständen Albuminate, Cholsäure und Oelsäure in chemischer und physiologischer Beziehung zu einander; und in der That zeigen alle drei ein und dieselbe charakteristische Reaction, dass sie sich beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure schön purpurviolett färben.

Wenn ferner die Gallensänren gepaarte Fettsäuren sind, wofür starke chemische und physiologische Gründe sprechen, so ist es klar, dass man sie in diese wieder zurück wird überführen können und sehr leicht möglich, dass eine derartige Umwandlung im Organismus stattfindet. Wie Liebig scharfsinnig erschlossen hat, was später durch exacte Versuche bewiesen ist, werden die Gallensäuren vom Dünndarm aus resorbirt, sie werden nun entweder vollständig verbrannt oder gehen in andere Producte über. Ist aber schon eine hinlängliche Fettmenge im Blute vorhanden, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sie ohne Weiteres verbrannt, es liegt vielmehr nahe anzunehmen, dass sie in Fettsäuren übergehen werden. So finden sich Materialien zur Beantwortung der Frage, die man aufstellen muss, wenn man einer Bildung von Fett aus Albuminaten das Wort redet, wie und wo findet diese Bildung Statt.

Gehen aber die Gallensäuren in der Blutbahn in Fettsäuren über, so muss das Aldehyd $C_{12}H_{4}O_{2}$ oder die in Folge von Sauerstoffaufnahme daraus hervorgehende Säure hierbei abspalten. Er-

innert man sich, dass das Tyrosin bei der Oxydation Bittermantelöl giebt, und dass die Hippursäure eine mit Glycin gepaarte Benzoësäure ist, so muss man auch die Möglichkeit zugeben, dass die Säure $C_{14}H_{?}O_{4}$, so bald sie an die Stelle kommt, wo die Aufnahme von Glycin stattfindet, nämlich in dem Leberkreislauf, wie die Versuche von Hallwachs und Kühn zeigen, zur Bildung von dem Glied $C_{16}H_{7}NO_{6}$, welches unmittelbar unter der Hippursäure liegt, Veranlassung geben kann. Andererseits kann sich aber auch im Organismus aus diesem Aldehyd der dem Tyrosin homologe Körper $C_{16}H_{9}NO_{6}$ bilden. Diese beiden Körper sind vielleicht schon gefunden. Frerichs und Städeler erhielten nämlich einmal bei Untersuchung eines Harns einen dem Tyrosin ähnlichen und wie sie aus dem höheren Stickstoffgehalt schliessen, homologen Körper. $C_{16}H_{9}NO_{6}$ verlangt 8,38 N; während 8,83 Proc. gefunden wurden. (Leucin enthält 10,68 Proc. und Tyrosin 7,73 Proc. N). Die der Hippursäure homologe Säure ist möglicher Weise die Kynurensäure Liebigs, die beim Erhitzen, wie die Hippursäure einen Geruch nach Benzonitril giebt. Vielleicht sind indess der Frerichs-Städeler'sche Körper und die Kynurensäure identisch, da beide nahezu denselben Stickstoffgehalt haben. (Kynurensäure 9,09 Proc., jener 8,83 Proc.) In der That findet sich Kynurensäure im Harn nach Fettfütterung, wie aus obiger Theorie folgen würde.

Die oben erwähnte auffällige Differenz in den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen des Cholsterins führt dahin über die Constitution dieses Körpers eine Vermuthung aufzustellen. Nimmt man in ihm ein Radical der Benzoylreihe $C_{2n}H_{2n-7}$ an, so erhält man als Rest $C_{2n}H_{2n+1}O_2$ d. h. nach Addition des substituirten Wasserstoffatoms $C_{2n}H_{2n}O_2$ oder einen dem Alkohol der Oelsäure gleichen oder homogen Körper, welcher sich wieder als ein durch Acetyl $C_4H_3$ substituirter Alkohol betrachten lässt, so dass also als Stammkörper ein dem Cetyloxydhydrat oder Aethal gleicher oder homologer Körper übrig bleibt. Nicht wesentlich verschieden hiervon wäre die Vorstellung, dass der ursprüngliche Körper ein Alkohol der Benzoylreihe $C_{2n}H_{n-2}O_2$ sei, von dem zwei Wasserstoffatome durch die Radicale $C_{2n}H_{2n+1}$ und $C_4H_3$ ersetzt

seien [1]). Redtenbacher [2]) fand als Oxydationsproducte des Cholsterins Essigsäure Spuren von flüchtigen Fettsäuren, Cholsterinsäure $C_{16}H_{10}O_{10}$ und einen weichharzigen Körper, was obige Vermuthung bedeutend unterstützt Es wäre daher von höchstem Interesse, wenn die Cholsterinsäure, sowie die Choloïdansäure weiter studirt würden und sich Beziehungen dieser Säuren zu denen der Benzoësäurereihe ergäben

Auch das Cerebrin scheint in Verhältnissen zum Cholsterin, der Cholsäure, dem Aethal und der Oelsäure zu stehen. Aus W. Müllers [3]) Analysen berechnet sich seine Formel zu $C_{36}H_{35}NO_6$. Es kann daher, dem Glycocoll analog, das Amid der Säure $C_{36}H_{34}O_6$ sein, d. h. eben des Körpers, welcher sich als Rest der Choloïdinsäure ergab.

---

Mit Rücksicht auf obige Ergebnisse lassen sich die beiden chemischen Functionen der Leber, die Zuckerbereitung und Gallenabsonderung, dahin zusammenfassen, dass in ihr die Spaltung eines Albuminats, höchst wahrscheinlich des Fibrins vor sich geht, deren Hauptproducte ausser Zucker, der zum Theil in Milchsäure übergeht und als solcher in die Galle gelangt, mit Glycin oder Taurin gepaarte Cholsäure, Sarkin, Xanthin, Leucin, Tyrosin und wahrscheinlich auch Cholsterin sind. Sarkin, Xanthin, Leucin, Tyrosin werden entweder unverändert namentlich bei Krankheiten ausgeschieden oder weiter oxydirt und zwar Tyrosin zu Hippursäure, Sarkin und Xanthin zu Harnsäure; Leucin geht in Cholin über und gelangt so wie die Gallensäuren und das Cholsterin in die Galle, um dann von Neuem in die Blutbahn aufgenommen, weitere Oxydationen zu erleiden.

---

1) Nimmt man zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse z. B. das Radical $C_{16}H_9$ an, so wird die Formel des Cholsterins

$$\left.\begin{matrix}C_{32}H_{32}\\C_4H_3\\C_{16}H_9\end{matrix}\right\}O_2;\quad \text{mit dem Radical } C_{32}H_{33} \quad \left.\begin{matrix}C_{16}H_8\\C_4H_3\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$$

2) a. a. O.

3) Ann. Chem. Pharm. CIII. 131.

Dass das von Strecker [1]) entdeckte Cholin $C_{10}H_{13}NO_2$ aus dem Leucin hervorgehe, wird durch folgende Formelgleichungen anschaulich und wahrscheinlich.

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} - C_2O_2 = \underbrace{C_{10}H_{13}NO_2}_{\text{Cholin}} \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ HO_2 \end{matrix}\right\} N$$

$$C_{12}H_{13}NO_4 - C_2O_4 = \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin}} \qquad H$$

$$C_{12}H_{13}NO_4 - C_2O_4 + 2O_2 = \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Valeronitril}} + 2H_2O_2$$

$$C_{12}H_{13}NO_4 - C_2HN - H_2O_2 = \underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeraldehyd.}}$$

Das Ammoniak, welches bei der Gallengährung auftritt, nimmt daher wahrscheinlich seinen Ursprung aus dem Cholin.

Durch die Entdeckung, dass das Sarkosin Methylglycocoll ist, dass also im Kreatin der Atomcomplex des Glycins enthalten ist, schwindet jede Schwierigkeit, sich den Ursprung des Glycins aus den Albuminaten zu erklären.

Dass endlich der Traubenzucker und das Glycogen der Leber aus der Spaltung der Albuminate entstehen, ist durch chemische und physiologische Thatsachen nahezu bewiesen. Denn Glutin und Chondrin geben, ähnlich wie Chitin, durch Kochen mit Schwefelsäure Zucker, was schon durch Versuche von Gerhardt [2]) bekannt war, neuerdings aber von Fischer und Bödeker [3]) ausser Zweifel gesetzt; und bekanntlich enthält die Leber bei Fleischfütterung, wenn weder Zucker noch Stärke in den Körper kommt, nach Cl. Bernards schönen Versuchen dennoch dieselbe Menge Zucker wie bei ausschliesslicher Fütterung von Stärke und Zucker allein. Ein weiterer Beweis hierfür liegt, wie ich andern Orts geltend gemacht habe [4]) in dem unter den Destillationsproducten thierischer Substanzen auftretenden Pyrrhol, einem Derivat der Pyroschleimsäure, die durch Einwirkung der Hitze auf die

---

1) Compt. rend. LII. 1270.
2) H. Schiff: Ann. Chem. Pharm. CXIX. 256.
3) Ebendaselbst 117. S. 111.
4) Journal f. prakt. Chem. 80 354.

aus Kohlehydraten, namentlich Milchzucker zu erhaltende Schleimsäure entsteht.

Umgekehrt endlich lässt die Spaltung der Choloïdinsäure Vermuthungen zu, in welcher Form sich das bei der Oxydation auftretende Aldehyd $C_{12}H_4O_2$ in den Albuminaten findet; man wird zu dem Gedanken geleitet, dass in den Albuminaten Cholsäure oder ein Derivat derselben vorhanden sein möge. Auch das Bittermandelöl muss man sich wenigstens beim Leim in einem anderen Atomcomplex als im Tyrosin vorstellen, da derselbe, wie ich mich durch einen Versuch mit ½ Kilogramm überzeugte, nach dem Kochen mit Schwefelsäure und Entfernung derselben nicht die Spur einer Tyrosinreaction lieferte. Es ist daher nicht ohne Wahrscheinlichkeit, dass sich im Organismus noch andere, mit Aldehyden der Benzoylreihe gepaarte Verbindungen finden, als die bisher bekannten, was zu weiteren Versuchen anreizt. Die oben angedeuteten Vermuthungen über die Constitution der Cholsäure, des Cholsterins und des Cerebrins, das wahrscheinlich auf synthetischem Wege aus Monochlorölsäure durch Behandeln mit Ammoniak zu erhalten ist, experimentell zu prüfen, behalte ich mir vor.

---

## Darstellung von Mono- und Dichlor-Essigsäure.

Von *Hugo Müller.*

(Eingesandt am 30. Juli 1864.)

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Notiz über eine Methode der Darstellung von Chlorsubstitutionsproducten (s. d. Zeitschr. 1862. S. 99) habe ich bereits erwähnt, dass bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod auf kochende Essigsäure Monochloressigsäure und aus dieser Bichloressigsäure gebildet wird.

Bei weiterer Verfolgung der kürzlich beschriebenen Versuche über die künstliche Darstellung der Malon- und Bernsteinsäure hatte ich Veranlassung auch die Bichloressigsäure mit in den Bereich der Versuche zu ziehen und die schon früher über densel-

ben Körper gemachten Beobachtungen weiter zu verfolgen. Die soeben von Maumené [1]) über Bichloressigsäure veröffentlichte Notiz veranlasst mich in Kürze meine Beobachtungen über denselben Gegenstand mitzutheilen.

Wie ich schon früher angegeben habe ist durch die Gegenwart des Jods die Wirkung des Chlors auf kochende Essigsäure so sehr gesteigert, dass die Mitwirkung des Sonnenlichts ganz entbehrlich wird, indem die Einwirkung schon im Dunkeln vor sich geht und ungleich schneller zum Ziele führt, als es der Fall ist, wenn kein Jod angewendet wird. Bei der Ausführung der Versuche über die Darstellung der Malonsäure aus Essigsäure hatte ich Gelegenheit diese Methode einer praktischen Prüfung zu unterwerfen und habe beträchtliche Mengen von Monochloressigsäure auf diese Weise dargestellt. Ich habe bei dieser Gelegenheit die Erfahrung gemacht, dass es zweckmässig ist nicht höchst concentrirte Essigsäure anzuwenden, sondern dieselbe wenn nöthig mit einer geringen Menge Wasser zu versetzen. Die Essigsäure, welche ich zu meinen Versuchen gebrauchte, hatte ein spec. Gew. von 1,065 Das Wasser scheint hier wie in vielen ähnlichen Fällen die Einwirkung des Chlors zu fördern, dieselbe Beobachtung wurde auch von Maumené gemacht.

Als Apparat benutze ich einen Kolben mit zwei Fuss langem Hals und bringe in denselben etwa ½ Liter Essigsäure und 40—50 grm. Jod. Durch ein unter die Oberfläche der Essigsäure tauchendes Rohr wird trocknes Chlorgas eingeleitet und die sich während der Operation entwickelnde Chlorwasserstoffsäure entweicht oben durch ein Seitenrohr. Die von der im steten Kochen erhaltenen Säure aufsteigenden Dämpfe verdichten sich in dem langen Hals des Kolbens, und es ist daher die Anwendung eines Kühlers ganz unnöthig. Die Einwirkung des Chlors wird erst dann energisch, wenn alles Jod in Trichlorid verwandelt ist. Ein mässiger Chlorstrom wird vollständig absorbirt und bei guter Leitung der Operation entweicht nur Chlorwasserstoff Ist der Chlorstrom zu langsam, so bemerkt man bald die Ausscheidung von Jod, welches sich im Halse des Kolbens sublimirt, wird der Chlorstrom nun verstärkt, so fliesst das Jod als Monochlorid zurück in die Essigsäure und indem sich wieder Trichlorid bildet beginnt die Ein-

1) s. diese Zeitschr. 1864. S. 488.

wirkung von Neuem. Diese Erscheinungen geben ein leichtes Mittel an die Hand die Operation zu reguliren.

Hat man die Einwirkung des Chlors mehrere Tage lang fortgesetzt, so unterbricht man den Chlorstrom und erhält den Inhalt des Kolbens im Kochen, bis die aufsteigenden Dämpfe die violette Farbe des Jods zeigen Nach dem Erkalten giesst man den flüchtigen Inhalt des Kolbens vom ausgeschiedenen Jod ab in eine Kolbenretorte und destillirt. Indem der Siedepunkt allmälig auf 180° steigt, geht schon im Anfang alles noch in der Flüssigkeit gelöste Jod mit der unveränderten Essigsäure über, welche von Neuem in den Kolben zurückgebracht mit Chlor behandelt wird. Das bei 180°—188° übergehende Destillat giebt bei wiederholtem Destilliren und Abkühlen die Monochloressigsäure.

Merkwürdiger Weise bildet sich neben der gechlorten Essigsäure immer eine geringe Menge von Jodessigsäure, und da sich diese beim Destilliren oder Aufbewahren allmälig zersetzt, so bemerkt man häufig das Auftreten von Joddämpfen oder Rothwerden der Chloressigsäure. Diese Beimengung von Jodessigsäure ist der einzige Uebelstand dieser Methode; doch ist dies wohl für die meisten Anwendungen der Chloressigsäure ohne Belang. Man kann übrigens durch wiederholtes Destilliren oder wie ich neuerdings fand mit Anwendung der von Kekulé gemachten Beobachtung, nämlich durch Behandeln mit geringen Mengen concentrirter Jodwasserstoffsäure die Jodessigsäure leicht zersetzen und so entfernen.

Der oben erwähnte bei 188° bleibende Rückstand der rohen Chloressigsäure besteht nun der Hauptsache nach aus Dichloressigsäure, und ist je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors mehr oder weniger beträchtlich und selbst im günstigsten Falle gleich der Menge der erhaltenen Monochloressigsäure. Setzt man die Einwirkung des Chlors längere Zeit fort, so nimmt dieser Rückstand im Verhältniss zur Monochloressigsäure immer mehr zu und ich fand, dass nach einer Operation von 60 Stunden die Menge des bei 188° bleibenden hauptsächlich aus Dichloressigsäure bestehenden Rückstands ein Drittel der angewandten Essigsäure betrug, während die der Monochloressigsäure kaum ein Sechstel erreichte und der Rest noch aus unveränderter Essigsäure bestand. Es geht aus diesem hervor, dass das Chlor leichter auf Monochloressigsäure als auf Essigsäure einwirkt. Handelt es sich daher um die Darstellung von Monochloressigsäure, so hat man die Operation in kürzeren Zeiträumen zu unterbrechen und die gebildete Monochloressigsäure durch Destillation abzuscheiden.

Durch öfter wiederholtes Destilliren erhält man die Dichloressigsäure von constantem Siedepunkt. Was ich oben in Bezug auf die Beimengung von Jodessigsäure gesagt habe, gilt auch von der so erhaltenen Dichloressigsäure, und es lässt sich diese

ebenso davon befreien. Die reine Dichloressigsäure siedet merkwürdiger Weise schon bei 195° und ich habe mehrmals Quantitäten von über 500 grm. destillirt, wobei die ganze Menge zwischen 194°—196° überging. Die so erhaltene Dichloressigsäure bildet eine etwas dickliche Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht sehr starken Geruch. Ich habe mich vergebens bemüht sie im festen Zustand zu erhalten durch Abkühlen, habe aber nicht versucht dieses nach der von Maumené angegebenen Weise zu bewerkstelligen.

Die Dichloressigsäure ist ausserordentlich kaustisch. Beim Destilliren bildet sich immer etwas Chlorwasserstoff; überhaupt zersetzt sich die Dichloressigsäure unter verschiedenen Umständen äusserst leicht. Besonders in Gegenwart von Alkalien oder in wässriger Lösung bemerkt man bald die Bildung von Chlorwasserstoff und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak giebt dann Chlorcalcium einen Niederschlag.

Die Verbindungen der Dichloressigsäure mit Metallen sind meistens in Wasser leicht, nicht oder schwer in Alkohol löslich und nur zum Theil krystallisirbar.

Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz krystallisiren nur schwierig.

Das Bariumsalz konnte ich nicht krystallisirt erhalten.

Die Lösung des Bleisalzes trocknet allmälig zu einer farblosen, durchsichtigen terpentinartigen Masse ein, die endlich harzartig fest wird.

Das Silbersalz ist das einzige Salz, welches ich in bestimmter Form erhalten und analysiren konnte. Es bildet weisse undeutliche Krystallaggregate, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung unter Gasentwicklung, indem sich metallisches Silber und Chlorsilber ausscheidet. Ich beobachtete bei der Darstellung dieses Salzes, dass sich die Lösung an der Luft und am Licht schwärzt und allmälig zersetzt, doch rührte dies möglicherweise von der Beimengung geringer Mengen anderer, neben der Dichloressigsäure gebildeter Körper her, da Maumené das reine Dichloressigsäure-Silber ziemlich beständig fand. Uebrigens fand ich auch, dass das trockne Salz sich nicht verändert.

Die Aether der Dichloressigsäure lassen sich sehr leicht erhalten durch Auflösen der Dichloressigsäure in den entsprechenden Alkoholen und Einleiten von Chlorwasserstoff

Ich habe die Aethyl- und Methylverbindung in grösseren Mengen dargestellt.

Die Aethylverbindung ist eine schwere ölige Flüssigkeit, welche bei 156° siedet, sich aber dabei immer etwas zersetzt. Sie besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und süsslichen beissenden Geschmack.

Die Methylverbindung ist der vorigen sehr ähnlich; der Geruch ist aber weniger hervortretend.

Hat man zur Darstellung dieser Aether Dichloressigsäure angewandt, welche noch Jodessigsäure enthält; so lässt sich der gleichzeitig gebildete Jodessigäther durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron entfernen; da diese den Jodessigäther ziemlich leicht zersetzt.

Concentrirtes Ammoniak zersetzt diese Aether unter Erwärmung und es bilden sich hierbei mehrere Producte; ich werde diese so wie die Einwirkung von Ammoniak auf Dichloressigsäure ausführlicher untersuchen.

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass sich bei der Darstellung der Monochloressigsäure nach der gewöhnlichen Methode stets wenn auch geringe Mengen von Dichloressigsäure bilden. R. Hoffmann hat schon die Anwesenheit einer höher gechlorten Essigsäure in der von der krystallisirten Monochloressigsäure abgegossenen Flüssigkeit vermuthet und er versuchte dies durch die Analyse der daraus dargestellten Bariumverbindung nachzuweisen. R. Hoffmann analysirte jedoch nur den krystallisirten Theil der so erhaltenen Bariumverbindung und erhielt daher Zahlen, welche nur für monochloressigsaures Barium passten. Da das bichloressigsaure Barium nicht krystallisirt, so blieb dies in der Mutterlauge und dessen Existenz wurde so übersehen.

Foster analysirte später die aus diesen Rückständen erhaltene Aethylverbindung, welche er durch fractionirte Destillation in verschiedene Partien trennte und erhielt dabei Zahlen, welche mit denen des Dichloressigäthers übereinstimmten.

Die Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod scheint sich nicht auf die Bildung der Mono- und Dichloressigsäure zu beschränken, sondern sogar Trichloressigsäure zu erzeugen.

Es bleibt nämlich bei der Destillation der rohen Bichloressigsäure ein Rückstand, der über 200° siedet und dessen Siedepunkt bis zu 210° steigt. Mit concentrirtem Ammoniak bildet dieses neben anderen Producten einen schweren öligen Körper, der alle Eigenschaften des Chloroforms hat. Ich habe denselben bis jetzt noch nicht weiter untersucht noch habe ich versucht die Trichloressigsäure in fester Form aus diesem Rückstand abzuscheiden.

---

## Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrotoluol.

Von *A. Werigo.*

(Eingesandt am 5. August 1864.)

Im vergangenen Wintersemester habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Strecker eine ziemlich grosse Menge von Azobenzid durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol dargestellt. so dass ich einige Versuche mit diesem Körper ausführen konnte. Da das Azobenzid bei der Einwirkung von Natriumamalgam durch directe Aufnahme von Wasserstoff in Benzidin übergeführt wird, so habe ich versucht, die Addition von Brom zu bewerkstelligen und in der That habe ich ein Bromadditionsproduct erhalten ($C_{12}H_{10}N_2Br_2$) und dessen Eigenschaften und Verhalten zur Salpetersäure untersucht. Indem ich die Homologen von diesem Bromadditionsproducte studiren wollte, habe ich die Strecker'sche Reaction mit Natriumamalgam auf Nitrotoluol angewandt und dabei einen Körper erhalten, welcher in langen seideglänzenden Nadeln von rothgelber Farbe aus heissem Alkohol krystallisirt, über 100° schmilzt, wobei er sich in eine röthliche Flüssigkeit verwandelt und mit Brom ein sublimirbares Product liefert. Ich bin gegenwärtig im Laboratorium des Hrn. Professor Wislicenus damit beschäftigt, die Natur und Eigenschaften dieses Körpers zu ermitteln so wie auch andere möglicherweise bei der oben angedeuteten Reaction entstehende Producte zu untersuchen. In ähnlicher Weise behandle ich auch das Cymol.

Ich gebe diese vorläufige Mittheilung (wie es üblich geworden ist) nur, um mir das Recht zu wahren, meine Arbeit fortzusetzen.

Zürich den 3. August 1864.

---

# Ueber die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromannit.

Von *Th. Tichanowitsch.*

Seit der Veröffentlichung einer vorläufigen Notiz (D. Zeitschr. VI. 550) über die Einwirkung von Ammoniak auf Nitromannit habe ich mich mit dem genaueren Studium der Producte dieser Reaction beschäftigt. Wenn ich auch noch nicht ganz damit zu Ende gekommen bin, so will ich doch die bis jetzt gewonnenen Resultate mittheilen, da ich meine Untersuchung für einige Zeit zu unterbrechen genöthigt bin.

Um vollkommen sicher zu sein, dass ich einen ganz reinen Nitromannit in Arbeit nehme, wurde das nach Strecker's Angabe in grosser Menge dargestellte und mit aller Sorgfalt gereinigte Präparat analysirt und auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht.

*Eigenschaften des Nitromannits.* Es bestand aus seideartig glänzenden verfilzten Nadeln, die beim Erwärmen auf Platinblech zuerst schmolzen und dann ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen verpufften. Der Schmelzpunkt wurde um 72° gefunden. 100 Th. Alkohol von 0,81 spec. Gew. lösten bei 12°,8 C. 2,9 Theile, 100 Th. Aether lösten bei 9° C. 4,1 Th. des Präparats. Die spec. Drehkraft wurde gleich + 48,8 gefunden. In feuchtem Zustand begann es schon bei der Siedetemperatur des Wassers sich zu zersetzen. In trocknem Zustand trat die Zersetzung erst bei etwa 120° ein. Durch Stoss (Aufschlagen mit einem Hammer) verpuffte es mit Heftigkeit (diess scheint ein Kriterium der Reinheit oder doch des Nichtzersetztseins des Nitromannits zu sein) die alkoholische Lösung zeigte eine vollkommen neutrale Reaction.

*Analyse.* Nachdem die Krystalle zuerst im Vacuum und dann bei 40° getrocknet worden waren, ergab die Verbrennung folgende Resultate

| Augewandte Substanz | | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Stickstoff |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0,225 | gefunden | 16,4 | 2,0 | |
| II. | 0,174 | gefunden | 16,1 | 1,8 | |
| III. | 0,269 | gefunden | | | 19,0 |
| | | berechnet | 15,9 | 1,77 | 18,6 |

für die Formel $C_6H_8(NO_3)_6$.

*Einwirkung von Ammoniak auf Nitromannit.*

Vollkommen trocknes Ammoniak wurde in 794 grm. absoluten Aether geleitet, in welchem 450 grm. Nitromannit theils gelöst, theils suspendirt waren Während der ganzen Operation wurde das Gefäss, in welchem sich Nitromannit und Aether befanden, beständig geschüttelt. Nach einiger Zeit nahm die Flüssigkeit unter Gasentwicklung eine gelbe Färbung an Liess man die Flüssigkeit einen Augenblick in Ruhe, so konnte man an dem nicht gelösten Nitromannit die Bildung gelber Tropfen bemerken, welche sich nach und nach in eine braune zähe Masse verwandelten Hatte die Einwirkung lange genug gedauert, so war kein Nitromannit mehr in der Flüssigkeit enthalten.

Beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit sammelte sich am Grunde der gelben ätherischen Lösung eine schwarze halbflüssige Masse. Die klare ätherische Lösung wurde dann abgegossen und der Destillation unterworfen.

Der Destillationsrückstand wurde mit heissem Alkohol aufgenommen. Die beim Erkalten abgeschiedenen weissen Krystalle wurden von der Mutterlange getrennt, wieder in heissem Alkohol gelöst und durch Wasser niedergeschlagen. Der weisse krystallinische Niederschlag wurde dann aus Alkohol umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier gepresst und nochmals umkrystallisirt.

*Eigenschaften.* Aeusserlich dem Nitromannit sehr ähnlich, doch erhält man weit besser ausgebildete sternförmig gruppirte Nadeln, die bei freiwilliger Verdunstung einer alkoholischen Lösung oft die Länge eines Zolles erreichen. Nach raschem Abpressen der Mutterlauge sind die Krystalle durchsichtig und glänzend, werden jedoch sehr bald matt und undurchsichtig. Diese Veränderung, welche wohl auf einem Verlust von Krystallwasser (oder vielleicht Krystallalkohol?) beruht, geht so rasch von Statten, dass eine Verlustbestimmung nicht ausführbar war.

Beim Erhitzen findet eine schwache Verpuffung statt, eine stärkere beim Daraufschlagen mit einem Hammer. Nach einer einmaligen Bestimmung lösen 1000 Theile Wasser von 60° ungefähr 2 Theile auf. 100 Theile Alkohol von 0,81 spec. Gew. lösen bei 12°,8 148 Theile (Mittel aus 4 Versuchen) 100 Theile Aether

lösen bei 9° 131,2 Theile (Mittel aus 4 Versuchen). Bei höherer Temperatur löst sich in Aether soviel auf, dass die Lösung eine syrupförmige Consistenz annimmt. Die spec. Drehkraft wurde gleich + 55 gefunden, der Schmelzpunkt bei 77° bis 79°.

*Analyse* der anfangs im Vacuum später bei 50° getrockneten Substanz:

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. |
|---|---|---|---|
| 0,531 | gefunden | 17,9 | 2,4 |
| 0,325 | | 17,4 | 2,2 |
| 0,211 | | 18,2 | 2,3 |
| 0,257 | | 18,2 | 2,4 |

Die Resultate, welche ich früher erhielt und in meiner vorläufigen Notiz angab, sind die folgenden:

| Angewandte Substanz | | Koklenstoff. | Wasserstoff. | Stickstoff. |
|---|---|---|---|---|
| 0,597 | gefunden | 18,25 | 2,56 | |
| 0,444 | | 18,24 | 2,7 | |
| 0,427 | | | | 17,6 |

Ich berechnete aus diesen letzteren Resultaten früher die Formel $C_6H_9(NO_3)_5$. Danach hätte man erwarten sollen, dass sich bei der Behandlung mit reducirenden Substanzen ein 5atomiger Alkohol von der Zusammensetzung $C_6H_9(OH)_5$ bildete. Da sich aber, wie ich unten zeigen werde, wieder Mannit bildet, so zweifle ich jetzt an der Richtigkeit der angenommenen Formel. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass dem eben beschriebenen Körper eine der folgenden Formeln zukommt, welchen ich die berechneten Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff beifüge:

| | Entweder | oder |
|---|---|---|
| | $C_6H_8OH(NO_3)_5$ | $\left.\begin{matrix}C_6H_8(NO_3)_5\\C_6H_8(NO_3)_5\end{matrix}\right\}O$ |
| Kohlenstoff | 18,09 | 17,71 |
| Wasserstoff | 2,01 | 2,21 |
| Stickstoff | 17,59 | 17,19. |

Die berechneten Zahlen für die Formel: $C_6H_9(NO_3)_5$ sind die folgenden:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 18,4 |
| Wasserstoff | 2,3 |
| Stickstoff | 17,9. |

Ich muss es vor der Hand unentschieden lassen, welche von den beiden oberen Formeln die richtige ist. Ich werde am Schluss

dieser Mittheilung noch einige die Formel dieses Körpers betreffende Bemerkungen anfügen.

*Einwirkung reducirender Substanzen auf den in Rede stehenden Körper.*

Bei Zusatz von Schwefelammonium zu der alkoholischen Lösung desselben schlug sich Schwefel nieder und die Flüssigkeit wurde farblos. Beim Concentriren derselben schieden sich beim Abkühlen Krystalle aus, die zwischen Fliesspapier gepresst und dann umkrystallisirt wurden.

*Eigenschaften.* Sie sind in heissem wässrigen Alkohol leicht löslich und schiessen daraus in sternförmig gruppirten Prismen an, welche bei 165° schmelzen. In 100 Th. Wasser von 18° lösten sich 21,4 Th. [1]) der Krystalle auf.

*Analyse* der bei 100° getrockneten Krystalle.

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| Von 0,207 Substanz gefunden | 39,12 | 7,7 |
| berechnet | 39,56 | 7,69 |
| für die Formel $C_6H_{14}O_6$ | | |
| berechnet | 48,4 | 8,4 |
| für die Formel $C_6H_{14}O_5$ | | |

Ausser diesen Krystallen, welche wohl nichts anderes als Mannit waren, hatten sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf den vorigen Körper grosse Mengen von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak und neben diesen noch eine feste stickstoffhaltige Substanz in kleiner Quantität gebildet, welche sich in Wasser leichter löslich zeigte als Mannit.

---

Wie schon früher (diese Zeitschr. VI. 550) mitgetheilt wurde, enthält die ätherische Lösung von der Einwirkung des Ammoniaks auf Nitromannit noch eine syrupförmige Substanz. Diese findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von dem krystallisirten Körper und lässt sich daraus durch Wasser abscheiden. Nachdem dieselbe von der wässrigen Flüssigkeit getrennt war, wurde sie nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt, und hierauf in

1) Die grössere Löslichkeit der Krystalle in Wasser als die des Mannits angegeben wird, erklärt sich vielleicht durch die Erfahrung von Berthelot, dass Mannit leicht übersättigte Lösungen bildet.

absolutem Aether gelöst. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum blieb ein schwach gelb gefärbter Syrup, der schon bei einer Temperatur von 40° die syrupförmige Consistenz verliert und ein dünnflüssiges Liquidum darstellt. Mit vielem Wasser geschüttelt bildet er eine Emulsion aus der sich langsam ölförmige Tropfen am Boden des Gefässes absetzen.

*Eigenschaften.* In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst er sich in heissem Wasser in sehr geringer Menge, dagegen ist er leicht löslich in absolutem Alkohol und absolutem Aether. Auf Platinblech erhitzt verpufft er unter Hinterlassung schwarzer Flecken. In absolut trocknem Zustand detonirt er beim Daraufschlagen mit einem Hammer mit weit stärkerem Geräusch als Nitromannit.

*Analyse.* Dieser Körper zeigte nach dem Trocknen unter der Luftpumpe und bei 50°, (stets von verschiedenen Darstellungen herrührend) folgende Zusammensetzung.

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Stickstoff. |
|---|---|---|---|---|
| 0,572 | gefunden | 20,2 | 3,0 | |
| 0,520 | | | | 16,0 |
| 0,275 | | 21,3 | 3,0 | |
| 0,197 | | | | 16,6 |
| | berechnet | 20,9 | 3,0 | 16,2 |

für die Formel $C_6H_8(NO_3)_4O$.

*Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf diesen Körper.* Selbst concentrirte erwärmte weingeistige Kalilösung wirkt nur sehr langsam ein, es bildet sich nach und nach ein Niederschlag von salpetersaurem Kali. Von diesem wurde abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, durch welchen noch eine gewisse Menge der unzersetzten Substanz aufgenommen wurde. Der mit Aether gewaschene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt und der Alkohol verdunstet. Es blieb ein flüssiger Rückstand von syrupförmiger Consistenz, der in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich, aber in absolutem Alkohol löslich ist.

*Analyse* des bei 120° getrockneten Körpers.

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| Von 0,250 wurden gefunden | 43,2 | 7,2 |
| berechnet | 43,9 | 7,3 |

für die Formel $C_6H_8(OH)_4O$.

Hiernach scheint der Körper Mannitan zu sein und man kann wohl daraus schliessen, dass der syrupförmige Nitrokörper salpetersaurer Mannitan (Nitromannitan) gewesen ist.

Der für Mannitan gehaltene Körper entsteht ferner auch neben verschiedenen anderen nicht näher untersuchten Producten bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitromannit und bei der Einwirkung von Barythydrat auf den krystallisirten Körper von der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromannit.

*Untersuchung der halbflüssigen schwarzen Masse.*

Dieselbe wurde zunächst mit einer grossen Menge von Aether ausgewaschen. In dem Rückstande fanden sich neben grossen Mengen von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak noch unbedeutende Mengen organischer Substanzen. Eine derselben wurde neben salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammoniak in den alkoholischen Auszug aufgenommen; ihre Menge war jedoch zu gering zur näheren Untersuchung.

Aus dem in Alkohol unlöslichen Rückstand wurden die noch übriggebliebenen Ammoniaksalze mit kaltem Wasser ausgezogen und aus dem Ungelösten durch Behandeln mit einer grossen Menge heissen Wassers eine organische Substanz ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Wassers im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein homogener in mikroskopischen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper von weisser Farbe. Derselbe erwies sich als sehr schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Er verpuffte nicht beim Erhitzen, sublimirte jedoch unter Zurücklassen von wenig Kohle und unter Entwicklung des Geruchs von Blausäure. Mit wässrigem Kali erwärmt entwickelte er Ammoniak; die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung bei Anwendung von 0,321 grm.

| Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|
| 44,8 | 10,2 |

Aus dem Verhalten des Körpers lässt sich wohl annehmen dass er eine amidhaltige Verbindung ist und aus der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lässt sich die folgende Formel ableiten: $C_6H_8(NH_2)_5\Theta$, welche verlangt

| Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|
| 45,0 | 10,0 |

Es ist wahrscheinlicher, dass dieser Körper durch Einwirkung von Ammoniak auf salpetersauren Mannitan, als auf Nitromannit selbst entstanden ist. Ich werde dies zu ermitteln suchen, indem ich die Wirkung des Ammoniaks auf Nitromannitan näher studire.

---

Ich habe es oben zweifelhaft gelassen, welche Formel dem krystallisirten Körper in der ätherischen Lösung von der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromannit zugeschrieben werden darf. Aus dem Umstand, dass dieser krystallisirte Körper beim Behandeln mit Schwefelammonium *Mannit* liefert, kann wohl mit Sicherheit geschlossen werden, dass er noch in einer näheren Beziehung zum Mannit steht als ich in meiner vorläufigen Notiz vorausgesetzt hatte. Ich habe oben zwei Annahmen gemacht Nach der ersteren könnte man sagen der Körper sei aus dem Nitromannit entstanden indem an die Stelle von $(N\Theta_2)$ in 1 Mol. Nitromannit 1 Atom Wasserstoff eingetreten sei. Er wäre dann Pentanitromannit. Nach der zweiten Annahme könnte man sich denken es sei aus 2 Mol. Nitromannit $N_2\Theta_5$ herausgenommen worden und es sei so ein Körper entstanden, der zu Pentanitromannit in ähnlichem Verhältniss stehe wie Aethyläther zu Aethylalkohol, er sei gewissermassen das erste Anhydrid eines Pentanitromannits. Die letztere Bildungsweise und entsprechende Formel dünkt mir wahrscheinlicher, weil die Bildungsweise des Nitromannitans ebenfalls durch Herausnehmen von $N_2\Theta_5$ erklärt werden muss. Es liesse sich hiernach die Vermuthung aufstellen, dass das Ammoniak zunächst nach folgender Gleichung auf Nitromannit einwirkt:

$$[C_6H_8(N\Theta_3)_6]_6 + (NH_3)_8 = \begin{bmatrix} C_6H_8(N\Theta_3)_5 \\ \Theta \\ C_6H_8(N\Theta_3)_5 \end{bmatrix}_3 + (NH_4N\Theta_2)_3 + (NH_4N\Theta_3)_3 + N_2$$

und dass dann die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_8(N\Theta_3)_5 \\ \Theta \\ C_6H_8(N\Theta_3)_5 \end{matrix}$ durch Ammoniak in Nitromannitan übergeführt wird nach folgender Gleichung:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_8(N\Theta_3)_5 \\ \Theta \\ C_6H_8(N\Theta_3)_5 \end{matrix}\right]_3 + (NH_3)_8 = [C_6H_8(N\Theta_3)_4\Theta]_6 + (NH_4N\Theta_2)_3 + (NH_4N\Theta_3)_3 + N_2$$

wenn man nicht annehmen will, dass neben der Bildung des krystallisirten Körpers die des Nitromannitans nach folgender Gleichung von Statten geht:

$$[C_6H_8(N\Theta_3)_6]_3 + (NH_3)_8 = [C_6H_8(N\Theta_3)_4\Theta]_3 + (NH_4N\Theta_2)_3 + (NH_4N\Theta_3)_3 + N_2.$$

Sobald ich Gelegenheit habe werde ich zu ermitteln suchen, ob durch Einwirkung von Ammoniak der krystallisirte Körper vollständig in Nitromannitan übergeführt werden kann.

---

## Einwirkung von fixen Basen und von Bromwasserstoff auf Nitromannit.

Vorläufige Notiz.

Von *Demselben*.

Concentrirte alkoholische Kalilösung allmälig zu weingeistiger Nitromannitlösung hinzugefügt erzeugte einen starken braun gefärbten Niederschlag, indem die Flüssigkeit gleichzeitig eine dunkele Farbe annahm.

Der Niederschlag löste sich mit Leichtigkeit in sehr wenig Wasser auf. Diese Lösung entwickelte bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure in grosser Masse ein farbloses unangenehm riechendes Gas, das mit blasser Flamme brennt und sich mit Brom zu verbinden scheint. Ich bin mit der Untersuchung dieses Gases noch beschäftigt.

Sowohl in dem braunen Niederschlag als auch in der alkoholischen Lösung liess sich neben salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali keine Spur von Mannit oder Mannitan oder einer Verbindung dieser Körper nachweisen.

Weniger stürmisch wirkt Barythydrat bei Wasserbadwärme, doch wird auch hier die organische Gruppe so weit zerstört, dass es nicht gelingt, weder Mannit noch Mannitan nachzuweisen.

Anders verhalten sich Magnesia und Zinkoxyd. Bei achttägigem Kochen der alkoholischen Lösung des Nitromannits mit diesen Oxyden im Wasserbad entsteht nur salpetersaures Salz und ein organischer Körper, der nach allen seinen Eigenschaften mit salpetersaurem Mannitan identisch zu sein scheint.

---

Die Leichtigkeit, mit welcher aus Nitromannit unter verschiedenen Einflüssen Mannitanverbindungen entstehen, berücksichtigend konnte man erwarten, dass durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitromannit Bromhydrine des Mannitans gebildet würden.

Es gelang mir in der That unter den Producten dieser Reaction eine Verbindung aufzufinden, welche man als Dibromhydrin des Mannitans auffassen kann. Ausser dieser Verbindung entstanden noch durch die Einwirkung der sich bildenden Salpetersäure verschiedene organische Säuren.

*Analyse* des Dibromhydrins.

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff | Brom |
|---|---|---|---|---|
| 0,647 | gefunden | 25,4 | 3,6 | |
| 0,620 | gefunden | | | 54,5 |
| | berechnet | 24,8 | 3,4 | 55,2 |

Ich werde die Darstellung und Untersuchung dieses Bromhydrins zum Gegenstand einer späteren Mittheilung machen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden zum Theil in dem Laboratorium von Prof. Erlenmeyer in Heidelberg, zum Theil in dem von Prof. Kolbe in Marburg ausgeführt.

---

## *Bussy und Buignet.* Untersuchungen über Cyanwasserstoffsäure.

Bull. soc. chim. 1864 [I] 412.

I. Wenn man nach dem Gay-Lussac'schen Processe Cyanwasserstoff darstellt, so erhält man selbst unter den günstigsten Bedin-

gungen nur 67 Proc. der theoretischen Menge. Der Grund hiervon liegt in einer eigenthümlichen Verwandtschaft der Cyanwasserstoffsäure zu dem bei der Reaction entstehenden Quecksilberchlorid.

Wenn man den Apparat auseinander nimmt, das Chlorcalciumrohr weglässt und die Retorte mit einem Glaskolben verbindet, der in Eis taucht, so kann man die noch fehlenden 33 Proc. Cyanwasserstoff, aber erst bei einer Temperatur zwischen 104° u. 110° gemischt mit Wasser überdestilliren.

II. Wenn man ohne an dem Apparat von Gay-Lussac etwas zu verändern, in die Retorte noch ein Aequivalent Chlorammonium bringt, so erhält man sehr leicht 95 Proc. der theoretischen Menge an wasserfreiem Cyanwasserstoff.

Die Wirkung des Chlorammoniums erklärt sich durch Bildung eines Doppelsalzes (Alembroth-Salz). Es wird jetzt nicht die Cyanwasserstoffsäure sondern das Wasser gebunden.

III. Die Verwandtschaft des Cyanwasserstoffs zu Quecksilberchlorid ist nur eine Verwandtschaft der Lösung. Sie ist eine sehr starke, kann sich aber nur bei Gegenwart von Wasser äussern.

Denn wenn man unfühlbar fein gepulvertes Quecksilberchlorid mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure mischt, so bemerkt man durchaus kein Zeichen einer Verwandtschaft. Auch die Temperatur erleidet keine Veränderung und die Säure siedet bei demselben Punkte wie allein.

Wenn aber Wasser hinzukommt, so beobachtet man merkwürdige Erscheinungen.

Eine sehr lebhafte Einwirkung zeigt sich durch die augenblickliche Lösung des Salzes, durch bedeutende Temperaturerhöhung im Momente der Mischung und durch Erhöhung des Siedpunktes der Flüssigkeit.

Der Versuch zeigte, dass die Reaction keine chemische ist, dass sich weder Cyanquecksilber, noch andere Quecksilberverbindungen bilden.

Wenn man das Gemenge im luftleeren Raum über caustischem Kalk verdampft, so findet man als Rückstand nur vollkommen reines

Quecksilberchlorid ohne jede Beimengung von Cyanid oder andern Körpern.

IV. Die Verwandtschaft des Cyanwasserstoffs zu Quecksilberchlorid ist so mächtig, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlung des Chlorürs in Chlorid bewirken kann. Die Reaction findet momentan statt und es genügt eine Spur Cyanwasserstoff, doch ist wie oben die Gegenwart von Wasser unbedingt nöthig.

Wenn man in einem Probirröhrchen 1 Decigramm Quecksilberchlorür und 2 bis 3 C.C. wasserfreien Cyanwasserstoff zusammenbringt, so zeigt sich, auch wenn man durch Schütteln vollständige Mischung herstellt, keinerlei Erscheinung. Das Gemisch erleidet während ganzer Wochen keine Veränderung, besonders wenn man vor lebhaftem Lichte schützt. Einige Tropfen Wasser bewirken aber augenblickliche Reaction. Das Chlorür wird grau gefärbt und man findet Sublimat in Lösung.

Diese Wirkung ist sehr merkwürdig, da sie nicht von der Bildung einer Quecksilbercyanverbindung begleitet ist, es ist eine einfache Zersetzung nach der Formel $Hg_2Cl = Hg + HgCl$; eine Zersetzung, die keinen andern Grund hat als die Verwandtschaft des Cyanwasserstoffs zu dem entsehenden Chlorid.

Die Nothwendigkeit der Gegenwart des Wassers bei obigen beiden Vorgängen könnte vermuthen lassen, dass das Wasser selbst eine besondere Wirkung auf die Cyanwasserstoffsäure ausübt, indem es deren Molekularzustand oder dessen Eigenschaften verändert.

Folgende Versuche sollten diese Frage aufklären.

V. Es besteht zwischen Cyanwasserstoff und Wasser eine sehr energische Lösungsverwandtschaft, die sich kund giebt in einer Verminderung um 25 Proc. der Spannkraft der Dämpfe aus einem Gemisch von gleichem Gewichte der beiden Flüssigkeiten.

VI. Wenn man wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und Wasser mischt, findet Temperaturerniedrigung statt, die sich mit den angewandten Mengen der Säure und des Wassers ändert.

Die grösste Abkühlung resultirt bei der Mischung von 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 3 Aeq. Wasser, welches Verhältniss merkwür-

digerweise gleichen Gewichtstheilen entspricht, denn CyH ist = 27 und 3(HO) — 27.

Bringt man in einer dünnen Röhre 6 grm. Cyanwasserstoff und 6 grm. destillirtes Wasser zusammen, so sinkt die Temperatur im Augenblick der Mischung um ungefähr 10°; der in der Luft enthaltene Wasserdampf schlägt sich auf den äusseren Wänden der Röhre nieder, wie wenn eine Kältemischung darin wäre.

VII. Im Gegensatz zu obigen Thatsachen findet bei der Mischung der beiden Flüssigkeiten eine Volumverminderung statt.

Merkwürdigerweise erhält man für die Volumveränderungen verschiedener Gemenge von Cyanwasserstoff und Wasser die nämliche Curve wie für die Temperaturveränderungen bei der Mischung. Das Maximum der Contraction findet für dasselbe Verhältniss von 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 3 Aeq. Wasser statt, das auch der grössten Temperaturerniedrigung entspricht. Die Contraction ist ziemlich bedeutend, denn sie beträgt nicht weniger als 6 Proc. des Gesammtvolums der angewandten Flüssigkeiten.

VIII. Wenn der Grund dieser scheinbaren Anomalie mit einer Veränderung des Molekularzustands der Cyanwasserstoffsäure verknüpft ist, so verräth sich diese nicht durch eine plötzliche Aenderung weder des Brechungsindex der verschiedenen Gemische, noch der Tension der Dämpfe derselben.

Der Brechungsindex der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure ist bei 17° für die Linie D gleich 1,263; der des Wassers für dieselben Bedingungen 1,331; die hieraus nach den verschiedenen Mischungsverhältnissen berechneten Indices stimmen nahezu mit denen überein, die der Versuch ergiebt. Eine kleine Abweichung, die ihr Maximum bei der Mischung mit 3 Aeq. Wasser hat, erklärt sich hinreichend durch die Volumverminderung der beiden Flüssigkeiten, deutet aber keineswegs auf die vermuthete Veränderung des Molekularzustandes hin.

Das Drehungsvermögen kann keinen Aufschluss geben, da weder die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, noch das Gemenge derselben mit Wasser eine merkbare Wirkung auf die Polarisationsebene ausübt.

IX. Die bei der Mischung der beiden Flüssigkeiten beobachtete Temperaturerniedrigung scheint ihren Grund darin zu haben, dass durch die Diffusion derselben ineinander, mehr Wärme verbraucht als durch die Verwandtschaftskräfte entwickelt wird.

Wenn man nämlich zwei Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen auflösen, mischt, und es verräth sich hierbei eine gewisse Verwandtschaft durch verschiedene Umstände, besonders durch eine Contraction des Volums, so darf man nicht zweifeln, dass bei dieser Contraction Wärme frei wird. Aber in Folge des Lösungsvermögens selbst nimmt jeder der beiden Flüssigkeiten nach der Mischung ein bedeutend grösseres Volum ein als vorher, und eine solche Ausdehnung kann nur unter Absorption von Wärme vor sich gehen. Man sieht aber, dass die absorbirte Wärmemenge sehr bedeutend variiren kann, je nach der Natur der Körper, die durch ihre Verwandtschaft sich ineinander verbreiten.

Das Resultat der Mischung kann also Erwärmung oder Abkühlung sein, je nach der vorherrschenden Ursache.

X. Das Quecksilberchlorid ist nicht der einzige Körper der die Eigenschaft hat, den Siedpunkt eines Gemenges von Cyanwasserstoff und Wasser zu erhöhen, oder was dasselbe ist, die Tension der Dämpfe desselben zu vermindern. Andere Körper wie salpetersaure Magnesia, Weinsteinsäure und Citronensäure, salpetersaures Ammoniak haben dieselbe Fähigkeit, wenn auch in geringerem Grade.

Die Vermehrung oder Verminderung der Spannkraft der Dämpfe des Gemisches und die daraus folgende Erniedrigung oder Erhöhung des Siedepunktes ist eine zusammengesetzte Wirkung, die abhängt, einmal von der Verwandtschaft der Salze zu Wasser, und dann von ihrem Absorptionsvermögen für Cyanwasserstoff Aus diesem Grunde können gewisse Salze, die grosse Verwandtschaft zum Wasser haben, wie salpetersaure Magnesia, salpetersaures Ammoniak, wirken wie Sublimat und die Tension der Dämpfe der Blausäurelösung vermindern; während andere, die den Siedepunkt des Wassers kaum erhöhen, wie schwefelsaure Magnesia, essigsaures Blei im entgegengesetzten Sinne wirken und die Spannkraft beträchtlich erhöhen.

XI. Gewisse Substanzen haben nicht nur die Eigenschaft, die Tension der Dämpfe der wässrigen Cyanwasserstoffsäure zu erhöhen, sondern die Flüssigkeit in zwei Schichten zu trennen, deren obere aus reiner oder verdünnter Cyanwasserstoffsäure besteht, die von der Salzlösung nicht mehr in Lösung gehalten werden kann.

Wenn die Mischung aus gleichen Volumen der Flüssigkeiten gebildet wird, so kann die Trennung durch eine grosse Anzahl von Substanzen bewirkt werden, durch Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium, Zucker, schwefelsaures Mangan, Chlorammonium.

Wenn die Mischung nur ein Fünftel ihres Volums Cyanwasserstoff enthält, so kann die Trennung nur noch durch Chlorcalcium, Chlormagnesium und schwefelsaures Mangan bewirkt werden.

Wenn die Mischung weniger als ein $^1/_{10}$ ihres Volums Cyanwasserstoff enthält, so hat nur noch das schwefelsaure Mangan die Fähigkeit eine in der gesättigten Salzlösung unlösliche Schicht auszuscheiden.

Der Versuch zeigt:

1) Dass es nicht nöthig ist einen Ueberschuss der wirksamen Substanz anzuwenden, um die Trennung des Cyanwasserstoffs zu bewerkstelligen. 60 Centigramme Chlornatrium zu 6 Cub. Centimetern des Gemisches von gleichen Volumen genügen, um 42 Proc. der Säure als oben schwimmende Schicht abzuscheiden.

2) Dass wenn die Substanz im Ueberschuss vorhanden, die Schicht der Säure keine bestimmte unveränderliche Zusammensetzung hat, wie man denken sollte. Nicht nur der Grad der Concentration schwankt nach der Natur des angewandten Salzes, sondern auch die ausgeschiedene Menge Cyanwasserstoff ist ein sehr wechselnder Theil der in der ursprünglichen Mischung enthaltenen.

3) Dass man ausser der Neigung der verschiedenen Salze zum Wasser auch ihre mehr oder minder grosse Fähigkeit sich mit der Cyanwasserstoffsäure zu mischen und sie festzuhalten, beachten muss. Schwefelsaures Mangan zieht das Wasser viel schwächer an als Chlorcalcium, und demnach bewirkt es besser die Ausscheidung der Cyanwasserstoffsäure, weil die Lösung des schwefelsau-

ren Mangans die Säure nicht lösen kann, und weil sie mit der Lösung der Cyanwasserstoffsäure nur in sehr geringem Grade mischbar ist.

---

## *Ad. Wurtz.* Ueber Isomerie bei den Glycolen.

Compt. rend. LIX. 76.

Ich beschrieb vor einiger Zeit ein Dijodhydrat und ein Dihydrat des Diallyls und sprach dabei die Ansicht aus, dass der letztere Körper in ähnlicher isomerer Beziehung zu dem Hexylglycol stehe, wie ich sie zuerst zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol nachgewiesen habe.

Die Thatsache einer Isomerie bei den Glycolen würde ein grosses Interesse darbieten, weil sie eine ungeheure Anzahl neuer Verbindungen voraussehen liess. Ich wollte sie durch directe und mannigfaltige Experimente darthun, und studirte desshalb vergleichungsweise das Dihydrat des Diallyls und den Hexylglycol. Der Inhalt dieser Notiz ist die Beschreibung des letzteren Körpers.

*Hexylglycol.* Ich erhielt denselben nach der allgemeinen Reaction, die ich für die Darstellung der Glycole beschrieb. Hexylen aus Mannit nach Erlenmeyer und Wanklyn dargestellt, wurde in einer Kältemischung mit kleinen Portionen Brom zusammengebracht, bis die Flüssigkeit roth geworden war. Es bildete sich Hexylendibromür.

Dieser Körper konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. Wenn man die fragliche rothe Flüssigkeit, nachdem man sie mit Kalihydrat entfärbt hat, bei gewöhnlichem Drucke zu destilliren versucht, so beginnt sie bei 80° zu sieden, das Thermometer steigt rasch bis 180°, zwischen 180° und 200° geht eine bromhaltige Flüssigkeit über, aber gleichzeitig entweichen Ströme von Bromwasserstoff und bei 200° bleibt noch eine schwarz gefärbte Flüssigkeit in ziemlicher Menge zurück, die wahrscheinlich ein Bromsubstitut des Hexylenbromürs ist.

Ich erhielt dasselbe Resultat bei der Anwendung von Hexylen [1]) das Caventou durch Kalialkoholat aus Hexylchlorür $C_6H_{13}Cl$

---

1) Von dem Siedpunkt 66° bis 69°.

dargestellt hatte. Letzteres war durch Einwirkung von Chlor auf Hexylhydrür $C_6H_{14}$ aus Petroleum erhalten worden.

Das nicht destillirte Hexylenbromür, von der einen und der anderen Quelle, wurde mit der äquivalenten Menge essigsaurem Silber zusammengebracht, mit Aether verdünnt und in einen Ballon eingefüllt, der im Oelbad erhitzt wurde. Als der Aether abdestillirt und gesammelt war, wurde die Temperatur zwei Tage lang auf 120° erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung destillirt. Sie war gelblich braun gefärbt. Als der Aether übergegangen war, stieg die Temperatur rasch auf 120° und dann allmälig bis über 320°.

Zwischen diesen Grenzen wurden zwei Producte gesammelt.

I. Essigsaurer Hexylglycoläther bei 200° bis 220°.

II. Bei 300° bis 320° eine Flüssigkeit, die nach der Analyse wahrscheinlich ein Acetat des Hexylglycerins ist.

Es könnte sich dieser Körper bilden durch die Einwirkung des essigsauren Silbers auf gebromtes Hexylenbromür $C_6H_{11}Br_3$.

Das Diacetat des Hexylglycols ist eine farblose Flüssigkeit von öliger Consistenz, die bei 215° bis 220° siedet.

Es ist unlöslich in Wasser; sein spec. Gew. bei 0° ist 1,014. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{12} \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Wenn man es mit frisch geglühtem und fein gepulvertem Kalihydrat behandelt, erhitzt es sich und es wird Hexylglycol unter Bildung von essigsaurem Kali in Freiheit gesetzt, die Operation muss mit Vorsicht ausgeführt werden, indem man die zur Verseifung gerade nöthige Menge Kalihydrat in kleinen Portionen hinzubringt.

Es ist gut die Operation so auszuführen, dass man die Flüssigkeit destillirt, wenn $^3/_4$ des Kalihydrats zugesetzt sind, den Rest in kleinen Portionen zu dem Destillat, das man in einem kleinen Kolben erwärmt, hinzufügt und von Zeit zu Zeit mit rothem Lakmuspapier auf die Reaction prüft. Sobald die Flüssigkeit freies Alkali enthält, destillirt man. Nach 200° geht der Hexylglycol über.

*Eigenschaften.* Eine farblose dicke Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Er löst sich unvollständig in Wasser, wenn man bei der Verseifung des Acetats zu viel oder zu wenig Alkali angewendet hat. Das spec. Gew. desselben bei 0° ist, = 0,9669, das des Diallyldihydrats ist 0,9202, der Hexylglycol siedet gegen 207°, der Siedepunkt liegt also einige Grade unter dem des Diallyldihydrats. Man bemerkt, dass er 20° bis 25° höher als der des Amylglycols liegt. Die Anomalie, die ich für die Siedepunkte der Glycole angab, hört demnach bei dem fünften Gliede der Reihe auf, eine leicht begreifliche Thatsache, da der Siedepunkt dieser Verbindungen nicht ins Unendliche mit der Zunahme des Molekulargewichts abnehmen kann.

Der Hexylglycol löst sich vollständig in sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Aber die Flüssigkeit bräunt sich mit der Zeit und scheidet eine schwarze Schicht aus, die leichter ist als die Säure und die sich vermehrt, wenn man einige Stunden auf 100° erwärmt. Diese Substanz zeigte keinen bestimmten Siedepunkt, sie ging bei der Destillation zwischen 200° und 250° über. Das Chlorür $C_6H_{12}Cl_2$ konnte daraus nicht isolirt werden.

Man weiss dagegen, dass sich das Diallyldihydrat unter denselben Umständen vollständig in Dichlorhydrat verwandelt (Compt. rend. LVIII. p. 462).

Die saure Flüssigkeit, von der sich die schwarze Substanz abgeschieden hatte, enthielt eine gewisse Menge Chlorwasserstoff-Hexylglycol.

Sie wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt mit überschüssigem caustischen Kali versetzt und destillirt: es ging eine kleine Menge Flüssigkeit über, die leichter als Wasser war, einen angenehmen ätherischen Geruch besass und gegen 115° siedete, die Analyse erwies sie als Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$.

Der Hexylglycol mischt sich unter Erwärmung mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoff; die Flüssigkeit färbt sich, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, stark braun durch die Reduction des Jodwasserstoffs.

Das Ganze wurde mit Kali neutralisirt und entfärbt und dann destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen eine Flüssigkeit über

schwerer als Wasser. Diese wurde getrennt, getrocknet und nochmals destillirt; mehr als die Hälfte ging bei 165° und 170° über und bestand aus Hexylenjodhydrat. Mit benzoesaurem Silber trocken zusammengebracht, fand augenblicklich heftige Reaction statt, indem eine gewisse Menge Hexylen in Freiheit gesetzt wurde, eine Reaction, die für die Jodhydrate der Kohlenwasserstoffe charakteristisch ist.

Die Wirkung des Jodwasserstoffs auf Hexylglycol ist demnach analog der auf Butyl- und Propylglycol. Es findet Reduction und Bildung von Jodhydrat statt, denn ich bin geneigt zu glauben, dass die beiden letzteren Glycole nicht Butyl- und Propyljodür geben, wie ich früher angab, sondern die isomeren entsprechenden Jodhydrate. Wie dem auch sei, die folgende Formel drückt die Reaction zwischen Jodwasserstoff und Hexylglycol aus:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{12} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 3HJ = 2H_2O + C_6H_{12}HJ = 2J.$$

Das dem Hexylglycol isomere Dihydrat des Diallyls verhält sich unter denselben Bedingungen anders. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf concentrirten Jodwasserstoff; dieser wird nicht reducirt und es scheidet sich eine sehr dichte jodhaltige Flüssigkeit ab, die im luftleeren Raum auf 140° erhitzt werden kann ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen. Es ist das Dijodhydrat des Diallyls:

$$C_6H_{10}\ 2H_2O + 2HJ = C_6H_{16}H_2J_2 + 2H_2O.$$

Diese Reactionen lassen, scheint mir, keinen Zweifel mehr über das Factum der Isomerie zwischen Hexylglycol und dem Dihydrat des Diallyls. Man kann zur Erklärung dieser Isomerie von demselben theoretischen Gesichtspunkt ausgehen, wie ich ihn kürzlich annahm bei der Isomerie der einatomigen Alkohole und man kann die fraglichen isomeren Körper darstellen durch folgende Formeln:

| | |
|---|---|
| $(C_6N_{12})''Br_2$ | $(C_6H_{10})^{IV}H_2J_2$ |
| Hexylenbromür | Dijodhydrat des Diallyls. |
| $(C_6H_{12})''2HO$ | $[(C_6H_{10})^{IV}H_2]''2HO$ |
| Hexylglycol | Dihydrat des Diallyls. |

## *M. P. de Clermont.* Ueber den Octylglycol.

Compt. rend. LIX. 80.

Wenn man auf Octylenbromür essigsaures Silber einwirken lässt, so erhält man essigsauren Octylglycoläther. Man hat die günstigsten Bedingungen, wenn man die beiden Substanzen wohl austrocknet und 1 Aeq. des Bromürs mit 2 Aeq. essigsauren Silbers in einem Kolben zusammenbringt und halbsoviel Eisessig hinzufügt, als man Octylenbromür angewendet hat. Dieser Zusatz von Eisessig hat den Zweck eine intimere Mischung zu bewirken und einen möglichst flüssigen Brei herzustellen. Wenn man das so bereitete Gemenge auf dem Wasserbad erwärmt, so findet sehr bald Reaction statt und um sie sicher zu beenden kann man den Kolben bis auf 120° erhitzen.

Es bildet sich unter diesen Umständen Bromsilber und essigsaurer Octylglycoläther, welche man von einander trennt, indem man mit Aether verdünnt und filtrirt. Die ätherische Lösung, welche den Octylglycoläther und überschüssige Essigsäure enthält, wird der Destillation unterworfen, zuerst geht der Lösungsäther, dann Essigsäure mit Wasser gemischt über und bei höherer Temperatur der essigsaure Octylglycoläther. Dieser siedet, wenn er durch fractionirte Destillation gehörig gereinigt ist, zwischen 245° u. 250°. Er stellt dann eine dicke ölige farblose Flüssigkeit dar. Wenn man ihn mit Kalihydrat verseift, so liefert er *Octylglycol*.

Man fügt zu diesem Ende frisch geglühtes und fein gepulvertes Kalihydrat in kleinen Portionen hinzu, bis das Lackmuspapier eine alkalische Reaction anzeigt. Man trennt dann den Octylglycol von dem essigsauren Kali durch Destillation aus dem Oelbad. Da keinmal die erste Verseifung hinreichte, so hat man dieselbe Operation mehrmals wiederholt.

Man reinigt den Octylglycol durch fractionirte Destillation und erhält ihn dann als eine ölige farb- und geruchlose Flüssigkeit von brennendem aromatischen Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, spec. Gew = 0,932 bei 0° und 0,920 bei 29°, siedend bei 235° bis 240°. Er lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_8H_{18}O_2$ zusammenstimmen.

Obgleich die zur Darstellung des Octylglycolchlorhydrats angestellten Versuche noch keine befriedigenden Resultate gegeben haben, so will ich doch die Experimente beschreiben, welche, wenn man sie in grösserem Massstab wiederholt, diesen Körper im Zustand der Reinheit liefern werden.

Um das Chlorhydrin zu erhalten hat man zunächst concentrirte Chlorwasserstoffsäure auf den Glycol einwirken lassen, indem man ihn in ein Rohr einschloss und mehrere Tage auf dem Wasserbad erhitzte. Der Glycol hatte sich in dieser Zeit gefärbt ohne sich mit der Salzsäure zu mischen, er bildete eine darüber liegende ölige Schicht. Diese Flüssigkeit zeigte keinen constanten Siedepunkt; man hat sie in mehrere Portionen fractionirt, aber alle enthielten zu wenig Chlor. Man dachte dann, dass es nutzlos sei diese Versuche weiter fortzusetzen und nahm seine Zuflucht zu einem im vorigen Jahre von Carius veröffentlichten Process, mit Hilfe dessen es ihm gelungen ist mehrere Chlorhydrate in reinem Zustand darzustellen. Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man eine wässrige Lösung von Unterchlorigsäure auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt, welcher das Radical des Chlorhydrats bildet.

Man hat reines Octylen einer Lösung hinzugefügt, welche 2 bis 3 Proc. Unterchlorigsäure enthielt, dargestellt nach den Angaben von Carius. Man erhielt ein Gemenge von Quecksilberoxychlorid von Wasser und Octylenoxychlorhydrat. Man löste dasselbe in Aether, präcipitirte das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und neutralisirte den Ueberschuss der Säure durch kohlensaures Natron. Man isolirte dann durch fractionirte Destillation eine zähe Flüssigkeit von gelblicher Farbe und aromatischem Geruch, welche bei 204° bis 208° siedete. Die Analyse gab Zahlen, die sich denen näherten, welche die Formel $C_8H_{17}ClO$ verlangt, aber stets mit einem Deficit in Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieses Deficit rührt wahrscheinlich daher, dass durch eine secundäre Oxydation ein Product entsteht, welches ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff ist, als das Chlorhydrin und diesem in geringer Menge beigemischt bleibt.

---

*H. Debray.* **Ueber die Darstellung einiger krystallisirten phosphorsauren und arsensauren Verbindungen.**

Compt. rend. LIX. 40.

Die phosphorsauren und arsensauren Salze, die man durch Niederschlagen aus den Lösungen der Metallsalze mit phosphorsaurem Natron oder Ammoniak erhält, sind gelatinös oder wenigstens amorph. Man weiss aber, dass sich die gebildeten Niederschläge von Magnesia und Cobalt durch Ammoniumphosphat sehr rasch in kleine Krystalle von bestimmter Zusammensetzung verwandeln. Man erhält so die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und das entsprechende Cobaltsalz von Chancel.

Diese Umwandlung der Phosphate findet viel häufiger statt als man annimmt, und unter den von mir untersuchten Phosphaten sind nur wenige, die nicht mit der Zeit, unter bestimmten Temperaturverhältnissen und durch bestimmte Löungsmittel vollständig aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen könnten, wobei sie sich überdiess noch durch die Schönheit und Grösse ihrer Formen auszeichnen.

Der Grund der Erscheinung ist leicht anzugeben. Die durch die löslichen Phosphate in Metallsalzlösungen hervorgebrachten Niederschläge sind nicht vollständig unlöslich in der Salzlösung, der alkalischen oder sauren Flüssigkeit, in der sie entstehen. Wenn daher ihre Löslichkeit durch Temperaturabnahme vermindert wird, krystallisirt ein Theil an den Wänden des Gefässes und auf dem amorphen Niederschlag aus; eine Temperaturerhöhung dagegen bewirkt die Auflösung eines Theils der amorphen Substanz, die viel leichter löslich ist als die Krystalle.

Durch eine Reihe von, wenn auch geringen aber fortdauernden Veränderungen des Lösungsvermögens der Flüssigkeit wird auf diese Art die ganze amorphe Masse sich in Krystalle umsetzen.

Diese Hypothese erklärt leicht verschiedene Eigenthümlichkeiten bei den Erscheinungen und besonders diejenigen, die bei der Darstellung des Manganphosphats ($2MnO,HO,PO_5 + 7 HO.$) sich zeigen.

Die Krystalle dieses Salzes bilden sich an den Wänden des Gefässes und in Höhlungen, die sich mehr und mehr in der gelatinösen Masse ausbreiten, bis diese vollständig aufgelöst ist.

Dieser Uebergang einer amorphen Masse in den krystallisirten Zustand durch Vermittlung eines Lösungsmittels ist analog der vor einigen Jahren von Saint-Claire Deville beobachteten Erscheinung. Bei erhöhter Temperatur verwandeln sich nämlich die amorphen Oxyde in Krystalle unter dem Einflusse eines schwachen Stromes Chlorwasserstoff, weil dieser mit dem Oxyd ein Chlorür und Wasser bildet, die unter sich wieder in umgekehrte Reaction treten können; das wiederhergestellte Oxyd ist aber krystallinisch und wird von der Säure viel schwieriger angegriffen, so dass sich deren Wirkung ausschliesslich auf die amorphe Masse richten und diese vollständig umwandeln kann.

Die beiden Erscheinungen unterscheiden sich nur durch die Art der Uebertragung der Masse; und es musste auch natürlich die Erklärung der Experimente von Saint-Claire Deville auf die der meinigen führen.

Ich werde mich in dieser Notiz auf die Mittheilung einiger Phosphate aus der Magnesia-Gruppe beschränken, auf die hauptsächlich meine Untersuchungen gerichtet waren, die ich seit längerer Zeit schon im Laboratorium der Ecole normale anstelle.

I. *Phosphat im Ueberschuss und Salze der Magnesia-Gruppe*

Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man längstens nach einigen Tagen und oft schon nach einigen Stunden hübsche Krystalle von folgenden Verbindungen

Phosphorsaure Ammon.-Magnesia: $2\,MgO,NH_4O,PO_5 + 12\,HO$ längst bekannt.

„ „ Cobalt: $2\,CoO,NH_4O,PO_5 + 12HO$ von Chandel erhalten.

„ „ Nickel: $2\,NiO,NH_4O,PO_5 + 12\,HO$.

„ „ Zink: $2\,ZnO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO$.

„ „ Mangan: $2\,MnO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO$.

„ „ Eisen: $2\,FeO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO$.

Bei 80° ungefähr erhält man mit Magnesia, Cobalt, Nickel Mangan und Eisen ein Ammoniumphosphat in perlmutterglänzenden Krystallen von der allgemeinen Formel

$$2\,RO,NH_4O,PO_5 + 2\,HO.$$

Das Zink macht eine Ausnahme, indem es ein wasserfreies Salz giebt $2\,ZnO,NH_4O,PO_5$.

Es ist wesentlich zu beachten, dass sich die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Phosphate von Magnesia, Cobalt und Nickel nicht nur durch ihren Wassergehalt von den bei 80° gebildeten unterscheiden, sie müssen auch als Doppelsalze betrachtet werden von folgender Formel.:

$$2\,(3\,RO,PO_5) + (3\,NH_4O,PO_5) + 36\,HO$$

denn kochendes Wasser, dass ohne Wirkung auf die Verbindungen mit 2 Krystallwasser ist, zersetzt sie in 3-basische Metallphosphate und phosphorsaures Ammoniak. Letzteres zersetzt sich weiter in Ammoniak, das entweicht, und saures Salz $NH_4O(HO)_2PO_5$ das bei dieser Temperatur beständig ist.

Diese Zersetzung die von Chancel auch bei dem Cobaltsalz beobachtet wurde, ist jedoch nie so vollständig wie hier angedeutet. Durch das phosphorsaure Ammoniak, wenn es in genügender Menge vorhanden ist, werden die dreibasischen Phosphate umgewandelt in Salze von der Formel

$$2\,RO,NH_4O,PO_5 + aq.$$

Es geht daraus hervor, dass die durch Zersetzung der Phosphate mit 12 Aeq. Wasser durch siedendes Wasser erhaltenen dreibasischen Salze von Magnesia, Cobalt und Nickel immer eine gewisse Menge Ammoniak enthalten, aber keine bestimmte Zusammensetzung haben. Diese Thatsache ist von Wichtigkeit bei der Bestimmung der Magnesia oder der Phosphorsäure, sie zeigt, dass es unzulässig ist, die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit heissem Wasser auszuwaschen.

Das phosphorsaure Cobalt-Ammonium erleidet ausserdem noch eine weitere Veränderung, wenn es längere Zeit (7 bis 8 Tage) mit einer sauren concentrirten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak in Berührung bleibt. Es setzt sich um in rosafarbige ziemlich grosse Krystalle eines gleichfalls unlöslichen Phosphats von der Formel

$$CoO,NH_4O,HO,PO_5 + 4\,HO.$$

Unter denselben Bedingungen erhält man auch das entsprechende Eisensalz.

In sehr sauren Lösungen erhält man keine Niederschläge mehr; bei freiwilliger Verdunstung setzen sich aber unlösliche Krystalle ab. So geben die Zinksalze prachtvolle Krystalle eines Phosphates von der Formel

$$(2\,ZnO,HO,PO_5) + (NH_4O,HO,PO_5) + 2\,HO.\ (?)$$

II. *Phosphorsaures und arsensaures Ammoniak und Salze der Magnesiagruppe im Ueberschuss*

Man erhält keine Ammoniakphosphate mehr und die Producte variiren mit der Temperatur. Mangan- und Magnesiasalze geben sehr schöne Krystalle, rhombische Octaëder, von der Zusammensetzung

$$2\,MnO,HO,PO_5 + 6\,HO \text{ und } 2\,MgO,HO,PO_5 + 6\,HO.$$

Bei 100° giebt Mangan ein dreibasisches Salz: $3\,MnO,PO_5 + 3\,HO$ in kleinen Krystallen, die von dem schiefen Prisma des Hureaulits abgeleitet werden können. Man kann daher dieses Phospat als eine Varietät dieses Minerals ohne Eisen ansehen. Arsensaures Ammoniak giebt Niederschläge, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht umgewandelt werden konnten.

Längere Zeit auf 100° erhitzt, (15 bis 20 Tage bei Zinksalzen,) erhält man sie schön krystallisirt.

Ich führe nur die des Zinks und des Mangans an

$$2\,MnO,HO,AsO_5 + 2\,HO \text{ und } 2\,ZnO,HO,AsO_5 + 2\,HO.$$

III. *Phosphorsaures Natron im Ueberschuss und die Salze der Magnesiagruppe.*

Die Producte sind nach der Natur der angewandten Salze verschieden. Ich führe die hauptsächlichsten hier an, ohne ins Einzelne der Darstellung einzugehen.

Phosphorsaure Magnesia $2\,MgO,HO,PO_5 + 14\,HO$.

Phosphorsaures Zink $3\,ZnO,PO_5 + 4\,HO$.

Phosphorsaures Eisen $3\,FeO,PO_5 + 8\,HO$.

Letzteres ist Vivianit in kleinen Krystallen, die denen von Commentry ganz ähnlich sind. Es ist das erste Mal, dass diese Mineralspecies dargestellt wurde.

Phosphorsaures und Nickeloxydulnatron $2\,NiO,NaO,PO_5 + 14\,HO$.

„ Cobaltoxydulnatron $(3\,CoO,PO_5) + (2\,NaO,HO,PO_5) + 8\,HO$.

Das letzte Salz besteht aus kleinen Krystallen von prachtvoll blauer Farbe.

## Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs.

Von *E. Erlenmeyer.*

Ann. Chem. Pharm. CXXXI 124.

Das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs wird bekanntermassen von den Chemikern gewöhnlich zu 471 angenommen und durch die Formel $Hg_2Cl_2$($Hg$ = 200) ausgedrückt.

Die von Mitscherlich [1]) und von Deville und Troost [2]) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben aber ein Molekulargewicht von 235,5, ausdrückbar durch die Formel $HgCl$.

Zu der Annahme $Hg_2Cl_2$ wurde man veranlasst:

1) weil man erkannt hatte, dass das Quecksilber nicht als *ein* einzelnes Aeq. in der Menge von 100 Gewichtstheilen (im Vergleich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff als 1 Aeq.), sondern in der Menge von 200 Gewichtstheilen als eine atome Vereinigung von 2 Aeq., d. h. als ein zweiaffines Atom in chemische Verbindung tritt und man annehmen zu müssen glaubte, dass die Elemente in der Regel Verbindungen bilden, in welchen eine vollständige Sättigung der darin enthaltenen Aequivalente stattfindet:

2) weil Quecksilberchlorür in der Menge $Hg_2Cl_2$ in doppelte Zersetzung trete; als Beispiel führt man die Kane'sche Reaction zwischen Quecksilberchlorür und Ammoniak an:

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 = Hg_2ClNH_2 + HCl.$$

Wenn man nun bedenkt, 1) dass es Körper giebt, die mit aller nur möglichen Sicherheit als unvollständig gesättigte Verbindungen erkannt worden sind und als solche anerkannt werden müssen, 2) dass die Verbindung $Hg_2ClNH_2$ auch noch in anderer Weise betrachtet werden kann, nämlich:

$$\overset{v}{N}\begin{cases} Hg \\ H_2 \\ (HgCl) \end{cases}$$

gebildet nach der Gleichung:

$$2\,HgCl + NH_3 = Hg_2ClNH_2 + HCl.$$

1) Ann. Chem. Pharm. XII, 166.

2) Daselbst CV, 217.

3) dass das Quecksilberatom selber wenigstens im Gaszustand des Quecksilbers unverbunden, die Anziehungsstärke zwischen Quecksilber und Quecksilber also verhältnissmässig gering ist, endlich 4) dass die Dampfdichtebestimmungen des Quecksilberchlorürs einen halb so grossen Werth ergeben haben, als die Zusammensetzung $Hg_2Cl_2$ verlangt, so muss man sich zu der Unterstellung veranlasst fühlen, dass die Existenz der Verbindung HgCl zum Mindesten nicht unmöglich sei. Ich muss hinzufügen, dass mir die Existenz einer Verbindung HgCl nach den Anschauungen, welche ich über die Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft habe, eben so wahrscheinlich dünkt, als ich jetzt das Kohlenoxyd in der Grösse $C\Theta$ und besonders das Stickoxyd 1) $N\Theta$ für mit der Theorie vollkommen in Einklang stehende Verbindungen erachte.

Nichts desto weniger hielt ich es für richtig, die eben berührten Verhältnisse, welche für ein durch die Formel $Hg_2Cl_2$ ausdrückbares Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs angeführt werden, nicht ohne Weiteres zu ignoriren und hielt es anfangs, als ich die eben angeführten Betrachtungen angestellt hatte, für möglich, durch das Experiment eine Erklärung für die wider die Molekulargewichtsformel $Hg_2Cl_2$ sprechende Dampfdichte finden zu können.

Ich nahm danach folgende Fälle als möglich an;

1) dass das Quecksilberchlorür im festen, wie im gasförmigen Aggregatzustand die Zusammensetzung HgCl habe;

2) dass es im festen Zustand zwar die Zusammensetzung $Hg_2Cl_2$ besitze, im gasförmigen Zustand aber eine Spaltung erleide, entweder:

*a)* in HgCl + HgCl, oder
*b)* in Hg + $HgCl_2$.

1) Es dünkt mir jetzt sehr wahrscheinlich, dass der Sauerstoff in dem Stickoxyd mit den beiden Affinitätseinheiten, oder, in die übliche Sprache der Chemie übersetzt, mit den beiden Aequivalenten Stickstoff verbunden ist, welche in dem Ammoniak unverbunden sind, entsprechend den beiden Aequivalenten Phosphor, welche in dem $PCl_3$ unverbunden und in dem $PCl_3\Theta$ mit dem Sauerstoff verbunden sind. Das Stickoxyd stellte dann eben so wie HgCl ein Beispiel eines freien Radicals dar, in welchem eine unpaare Anzahl von Aequivalenten ungesättigt wäre.

Von diesen verschiedenen Fällen liess sich nur für den letzteren sub *b* eine Entscheidung erwarten, wenn es möglich war Hg und $HgCl_2$ so zu sagen durch fractionirte Destillation von einander zu trennen.

Ich erhitzte in einem langhalsigen Kolben von grünem sehr schwer schmelzbarem Glas, durch dessen Hals ich ein dreifach so langes, unten zugeschmolzenes und sorgfältigst gereinigtes Rohr, auf dessen Boden sich eine 2 Zoll hohe Säule von metallischem Quecksilber befand, bis in das Centrum des Kolbenbauchs einsetzte, Quecksilberchlorür etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang so stark, dass etwa $\frac{3}{4}$ des Kolbenbauchs frei von einem Sublimat war. Das Quecksilber in dem inneren Rohr siedete so stark, dass sich der Dampf ungefähr 2 Zoll hoch über dem Niveau des Flüssigen wieder verdichtete. Nach dem Erkalten (während dessen, beiläufig bemerkt, mit einem so bedeutenden Geräusch das Ansetzen von Krystallen stattfand, dass ich dachte mein Kolben habe tausend Sprünge bekommen) fand ich an der Stelle, wo im Inneren des Quecksilberrohres die Dampfzone angenommen werden kann, sowohl an der äusseren Wand des Rohres als auch an der inneren Wand des Kolbenhalses ein deutliches Sublimat von Quecksilberkügelchen.

Rohr und Kolbenhals wurden nun aufs Sorgfältigste gereinigt, so dass mit der Loupe nicht das kleinste Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden konnte; dann wurde der ganze Kolbenbauch mit dem früheren Inhalt von Neuem länger als im ersten Fall so stark erhitzt, dass er vollkommen durchsichtig war und sich keine Spur eines Sublimats darin ansetzen konnte. Es wurde dann sehr langsam erkalten lassen. Ich fand eine weit bedeutendere Ablagerung von Quecksilber als im ersten Versuch am Rohr und am Kolbenhals, etwa 3 Zoll über dem Niveau des Quecksilbers im Rohr.

Zwischen den dem Kolbenbauch näher liegenden Ablagerungen von Quecksilber hatten sich auch Krystalle angesetzt, weiter oben befand sich nur Metall, und es war mir möglich, durch Zusammenschieben der Kügelchen des letzteren 0,0296 Grm. reines Quecksilber zu sammeln (der Raum des Kolbenbauchs fasste 350 CC.).

Die sublimirten Krystalle wurden in drei senkrecht übereinander liegende Schichten getrennt und jede besonders zerrieben, durch längeres Schütteln mit kaltem Wasser ausgezogen. In allen fand sich Quecksilberchlorid, aber so weit man der Schätzung nach der relativen Intensität der Reaction trauen kann, enthielten die dem Quecksilber zunächst gelegenen Krystalle am Meisten davon.

Als ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, kam mir eine Abhandlung von Williamson (Journ. chem. soc. II, 211), „über die Classification der Elemente nach ihrer Atomigkeit" zu Gesicht, in welcher eine Anmerkung sagt, dass Dr. Odling eine Erklärung der Dampfdichte des Calomels dahin gegeben habe, dass sich $Hg_2Cl_2$ im Gaszustand zersetze in 1 Atom Quecksilber und 1 Molekul Quecksilberchlorid und dass Olding die Gegenwart von metallischem Quecksilber in dem Dampf durch die Wirkung auf ein Goldblättchen nachgewiesen und einen Absatz von Quecksilberchlorid gefunden habe. Diese Anmerkung veranlasst mich zur Veröffentlichung der oben angeführten Versuche, die ich eigentlich für eine Abhandlung über die Sättigungscapacität resp. Atomigkeit der Elemente zu benutzen die Absicht hatte. Ich halte übrigens auch das Resultat meines Versuchs für überzeugender dafür sprechend, dass der Dampf aus Quecksilberchlorür freies Quecksilber und Quecksilberchlorid enthält, als dasjenige des Versuchs von Odling, weil bei letzterem die nicht abzuleugnende Verwandtschaft des Goldes zum Quecksilber als Haupt- oder einziger Grund der Zersetzung des Calomels angesehen werden könnte.

Erst nachdem ich diese Versuche ausgeführt hatte, wurde ich durch weiteres Nachdenken zu dem Schluss geführt, dass das mitgetheilte Ergebniss noch keineswegs ein Beweis dafür ist, dass das feste Quecksilberchlorür in der That $Hg_2Cl_2$ zusammengesetzt ist. Es kann ihm ebensowohl noch die Zusammensetzung HgCl zugeschrieben werden; denn HgCl + HgCl kann auch geben $Hg + HgCl_2$. Es liegt also nicht einmal dafür ein Beweis in dem Resultate des Versuchs, dass der ganze aus Quecksilberchlorür entwickelte Dampf aus $Hg + HgCl_2$ besteht. Man kann noch immer sagen, dass, wenn wirklich auf chemischem Wege mit

Sicherheit nachgewiesen würde, dass das feste Quecksilberchlorür $Hg_2Cl_2$ ist, der Dampf desselben möglicherweise ein Gemenge darstellt von ($HgCl + HgCl$) mit ($Hg + HgCl_2$), es sei denn, dass es gelänge, die Hälfte des Quecksilbers im Quecksilberchlorürdampf im metallischen Zustand, die andere Hälfte als Quecksilberchlorid zu gewinnen. (Quecksilberjodür scheint vollkommen trennbar zu sein in Hg und $HgJ_2$.)

---

## P. de Wilde. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen der salpetersauren und salpetrigsauren Alkalien.

(Schluss.)

In Berührung mit Phosphor in der Kälte veränderten sie während 24 Stunden ihr Volum nicht; sie enthielten also keinen freien Sauerstoff.

Mit Sauerstoff und Knallgas verpufft, vermindern sie ihr Volum nicht, wodurch die Abwesenheit von Wasserstoff bewiesen ist.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die Gase ein Gemisch von Stickstoff und Stickoxydul sind.

Sie wurden im Bunsen'schen Eudiometer der Analyse unterworfen und folgende Resultate erhalten:

I. Gas von einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Natron

| | 1 | | 2 |
|---|---|---|---|
| Stickoxydul | 66,17 | Volum | 65,95 |
| Stickstoff | 33,83 | „ | 34,05 |
| | 100,00 | | 100,00 |

II. Gas aus einer gesättigten Lösung von salpetersauem Natron mit 5 Volumen Wasser verdünnt.

| | 1 | | 2 |
|---|---|---|---|
| Stickoxydul | 58,18 | Volum | 57,75 |
| Stickstoff | 41,82 | „ | 42,25 |

III. Gas aus einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali.

| | 1 | | 2 |
|---|---|---|---|
| Stickoxydul | 39,35 | Volum | 38,77 |
| Stickstoff | 60,65 | „ | 61,23 |

IV. Gas aus concentrirter Lösung von salpetrigsaurem Kali mit 5 Volumen Wasser verdünnt.

| | 1 | |
|---|---|---|
| Stickoxydul | 55,37 | Volum |
| Stickstoff | 44,63 | „ |

V. Gas wie bei IV gleichzeitig auf Wasserstoff untersucht

| | Volum. | Druck. | Temp. | Volum des trocknen Gases bei 0° u. 760mm |
|---|---|---|---|---|
| Angew. Gas, feucht. | 30,698 C.C. | 0,368 | 14° | 13,488 C.C. |
| Mit Wasserstoff | 51,965 „ | 0,446 | 14° | 28,231 „ |
| Zusatz v. Knallgas | „ | „ | „ | „ |
| Nach d. Verpuffug. | 42,049 „ | 0,408 | 14° | 20,866 „ |
| Mit Sauerstoff | 58,587 „ | 0,452 | 14° | 28,816 „ |
| Nach d. Verpuffng. | 38,209 „ | 0,393 | 14° | 18,272 „ |

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass das Gas keinen Wasserstoff enthält und zusammengesetzt ist:

| | | |
|---|---|---|
| Stickoxydul | 54,61 | Volum |
| Stickstoff | 45,39 | „ |

VI Gas aus concentrirter Lösung von salpetersaurem Ammoniak.

| | 1 | | 2 |
|---|---|---|---|
| Stickoxydul | 79,84 | Volum | 80,59 |
| Stickstoff | 20,16 | „ | 19,41 |

Dieses Gas unterhält die Verbrennung sehr gut. Die Einwirkung des Natriumamalgams auf salpetersaure und salpetrigsaure Salze besteht also in einer, nach den Bedingungen des Experiments mehr oder weniger weitgehenden Reduction.

Die folgenden Formeln veranschaulichen die beobachteten Erscheinungen bei Gegenwart von Wasser, wo der entsehende Wasserstoff dem sich oxydirenden Natrium äquivalent ist:

$$NO_3KO + 4Na = 4NaO + KO + NO$$
$$NO_5KO + 5Na = 5NaO + KO + N$$
$$NO_5KO + 8Na = 5NaO + KO + NNa_3$$
$$NNa_3 + 3HO = 3NaO + NH_3$$

Ich bestimmte die Menge Gas, die ein gegebenes Gewicht Natrium frei macht. Ich benutzte hierzu eine graduirte Röhre, die am oberen Ende durch einen Kork verschlossen war; durch diesen ging ein Eisendraht, der ein kleines Porzelanschälchen trug. In letzteres wurde ein bestimmtes Gewicht des Amalgams von bekannter Zusammensetzung gegeben. Die Röhre wurde, so vorbereitet, in einen Standcylinder gesenkt, der die Salzlösung enthielt, so dass die

Hälfte mit Luft, die andere mit Flüssigkeit gefüllt war. Dieses Schälchen wurde dann bis unter die Lösung herabgelassen und das Volum des sich entwickelnden Gases mit Leichtigkeit abgelesen.

Ein Gramm Natrium gab in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron 49,842 C.C, auf gewöhnliche Bedingungen reducirt, und 179,960 C.C. in einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali.

Wenn man sich erinnert, welche grosse Rolle die salpetersauren Salze bei der Ernährung der Pflanzen spielen, so hat man wohl das Recht zu fragen, ob in dem Ackerboden nicht reducirende Ursachen auftreten, die fähig wären die salpetersauren Salze in Stickoxydul und Stickstoff zu zerlegen, und so ungeheure Massen befruchtenden Stoffs inactiv zu machen? Ich werfe diese Frage auf, ohne eine Beantwortung zu wagen.

---

*E. Lautemann und A. A. d'Ajuiar.* **Ueber das Trinitronaphtalin, das Tetranitronaphtalin und die sich davon ableitenden Basen.**

Bull. soc. chim. VI. [2. 1] 431.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin die Bildung einer nitrirten Verbindung, des Trinitronaphtalins, veranlasst.

In der Voraussicht, polyatome Basen zu erhalten, denen ähnlich, welche aus der Reaction von Jodphosphor auf Pikrinsäure hervorgehen, haben wir das Trinitronaphtalin derselben Behandlung unterworfen und ein organisches Jodür erhalten, analog dem des Pikrammoniums, welches wir Naphtaltriammonium nennen werden.

Durch Wirkung von rauchender Salpetersäure auf Trinitronaphtalin in geschmolzenen Röhren wird ein weiter nitrirter Körper erzeugt. Die Resultate der Analysen führen zu der Formel des Tetranitronaphtalins. Dieses verwandelte sich durch Jodphosphor in das Jodür des Naphtaltetrammoniums. Wir werden binnen Kurzem mehrere Untersuchungen über diese Verbindungen veröffentlichen.

# Ueber die systematische Anwendung des Princips der Atomigkeit zur Prognose von Isomerie- und Metameriefällen.

Von *A. Butlerow*.

(Eingesandt am 20. August 1864.)

Wenn es nicht ganz geeignet erscheint auf dem Grunde einzelner Beobachtungen neue Hypothesen aufzubauen, — wenn ich die Annahme der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten (der Aequivalente) der polygenen Atome für verfrüht halte, so glaube ich zugleich es sei nützlich und nothwendig bis auf die letzten Consequenzen jener Annahmen, welche als hinlänglich fest auf die Mehrzahl der Thatsachen sich stützend erkannt worden sind, voranzugehen. Zu solchen Annahmen wird man gewiss den Begriff der Atomigkeit der Elemente und die von demselben unzertrennliche Beurtheilung der Art und Weise der chemischen Bindung der elementaren Atome im Inneren der zusammengesetzten Moleküle (chemische Structur, Constitution, relative Constitution) rechnen müssen. — Die meisten ja beinahe alle in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen lassen sich auf diese Hauptbegriffe zurückführen, und wenn z. B. Kolbe die Existenz des secundären und tertiären Methylalkohols, die nun bereitet worden sind, voraussagte, — wenn ich die Existenz der isomeren amidirten Polyglycolsäuren, deren zwei Heintz wirklich erhalten hat, vermuthete, so stützten wir uns beide eigentlich auf dieselben Hauptprincipien. Ich glaube sogar, dass alle heut zu Tage möglichen plausibelen Erklärungen der Isomeriefälle sich mehr oder weniger auf diese Principien, die man — wie ich

oben bemerkte — möglichst weit durchzuführen suchen muss, beruhen. — Demgemäss kann ich nicht den Chemikern beistimmen, welche es für ungeeignet halten, jetzt schon die Hypothesen mitzutheilen, die zur Erklärung der von ihnen entdeckten Isomeriefälle dienen können und die gewiss nichts anderes als die Consequenzen der oben genannten Hauptprincipien sind. Bis jetzt sind wohl diese Principien zur Beurtheilung oder Erklärung der Isomeriefälle in gewissen einzelnen Gruppen oder Reihen von Körpern nur gelegentlich angewendet worden, im Nachstehenden glaube ich aber zeigen zu können, dass dieselben einer breiteren systematischen Anwendung, bei welcher die Auffinduug der zu erwartenden Isomerie- und Metameriefälle überaus einfach und leicht wird, fähig sind. — Bei dieser Anwendung wird man gerade nothwendigerweise zu allen Consequenzen der angenommenen Principien geführt und das Vergleichen des theoretisch Möglichen mit dem wirklich Existirenden wird uns hoffentlich einerseits den relativen Werth unserer Theorie — andererseits den Weg zur Auffindung neuer allgemeinen Gesetzmässigkeiten zeigen.

Es wird wohl am klarsten werden, was ich unter systematischer Anwendung der Principien der Atomigkeit und der chemischen Structur zur Prognose der Isomerie- und Metameriefälle verstehe, wenn ich, ein einfaches Beispiel wählend, hier die Formeln aller theoretisch-möglichen Isomeren und Metameren, welche $C_2$ [1]) enthalten und nur aus C und H oder C, H und O zusammengesetzt sind, abzuleiten versuche. — Wollte man sich einzig und allein durch die genannten Principien leiten, alle anderen Verhältnisse aber unberücksichtigt lassen, so würde man zum Schlusse geführt, dass auch mehrere nur Kohlenstoff und Sauerstoff enthaltende Ver-

1) In dieser Abhandlung ist H = 1, C = 12, O = 16.

bindungen (z. B. $\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O_2 = C_2O_4$ etc.) oder solche, die auf jedes Kohlenstoffatom mehr als zwei Atome Sauerstoff enthalten (z. B. $\left.\begin{matrix}(C_2H)^V\\H_5\end{matrix}\right\}O_5 = C_2H_6O_5$ etc.) existiren müssen. Die Erfahrung lehrt uns indessen, dass zwischen C und O nur zwei Verbindungen CO und $CO_2$ möglich sind und dass in den sauerstoffreichsten nur C, H und O enthaltenden Verbindungen der Gehalt an C und O die Proportion 1 : 2 nie übersteigt. Diese zwei empirischen Gesetze im Auge haltend, wird man von vornherein alle Moleküle, welche nach dem Principe der Atomigkeit möglich erscheinen, diesen Gesetzen aber nicht entsprechen, weglassen müssen. — Ferner kommen in der von mir gewählten Gruppe der $C_2$ enthaltenden Körper viele solche nach unseren Hauptprincipien mögliche Moleküle vor, welche nach den jetzt vorliegenden Thatsachen, mit grosser Wahrscheinlichkeit, wenn nicht mit Gewissheit, für nicht existirend erklärt werden müssen (z. B. $\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ etc.; diese will ich aber doch anführen, weil die Nichtexistenz derselben noch keiner Gesetzmässigkeit entspricht und weil einige ihrer Analoga (z. B. $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ etc.) in den höheren Reihen als existenzfähig erkannt worden sind.

Diese vorläufige Bemerkungen halte ich zum Verständniss nachfolgender Tabellen für genügend:

## Tabelle I.

**A) Grenzverbindungen, in welchen die zwei Kohlenstoffatome unmittelbar miteinander verbunden sind: der Grenzkohlenwasserstoff und die sich von ihm durch Austausch von Wasserstoff gegen den Sauerstoff ableitenden Moleküle.**

$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right.$

*isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CHO\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_2\end{array}\right\}O$ [2]

*isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CHO\\CHO\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH\\CH\end{array}\right\}O_2$

Die letzten zwei unter sich isomeren Glieder dieser Reihe würden das nicht existirende Oxalsäureanhydrid $\left\{\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\}O$ oder vielleicht $\left\{\begin{array}{l}C\\C\end{array}\right\}O_3$ vorstellen.

**a) Hydratabkömmlinge der Körper der Reihe A.** [1]

$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_2(HO)\end{array}\right.$; *isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH_2(HO)\\CH_2(HO)\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH(HO)_2\end{array}\right.$; *isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH_2(HO)\\CH(HO)_2\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\C(HO)_3\end{array}\right.$; *isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH(HO)_2\\CH(HO)_2\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_2(HO)\\C(HO)_3\end{array}\right.$

*isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH_2(HO)\\CHO\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CO(HO)\end{array}\right.$; *isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH(HO)_2\\CHO\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_2(HO)\\CO(HO)\end{array}\right.$; *isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}C(HO)_3\\CHO\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH(HO)_2\\CO(HO)\end{array}\right.$ — *beide Reihen isomer unter einander*

$\left\{\begin{array}{l}CH(HO)\\CH_2\end{array}\right\}O$; *isomer unter einander:* $\left\{\begin{array}{l}CH(HO)\\CH(HO)\end{array}\right\}O$ $\left\{\begin{array}{l}CH_2\\C(HO)_2\end{array}\right\}O$; $\left\{\begin{array}{l}CH(HO)\\C(HO)_2\end{array}\right\}O$

$\left\{\begin{array}{l}CO(HO)\\CHO\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CO(HO)\\CO(HO)\end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l}C(HO)\\CH\end{array}\right\}O_2$ $\left\{\begin{array}{l}C(HO)\\C(HO)\end{array}\right\}O_2$ — *beide Reihen isomer unter einander*

Die empirischen Formeln dieser Körper bilden folgende Reihen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_6$ | $C_2H_6O$ | $C_2H_6O_2$ | $C_2H_6O_3$ | $C_2H_6O_4$ |
| $C_2H_4O$ | $C_2H_4O_2$ | $C_2H_4O_3$ | $C_2H_4O_4$ | |
| $C_2H_2O_2$ | $C_2H_2O_3$ | $C_2H_2O_4$. | | |

1) „Hydratabkömmlinge" nenne ich die den Wasserrest enthaltenden Moleküle.

2) Die Klammer von der linken Seite bezeichnet den chemischen unmittelbaren Zusammenhang zwischen den Kohlenstoffatomen, die Klammer von der rechten Seite — den chemischen Zusammenhang des Sauerstoffatoms mit beiden Kohlenstoffatomen.

Tabelle II.

| B) Grenzverbindungen, in welchen die Kohlenstoffatome nur indirect, vermittelst des Sauerstoffes verbunden sind. | b) Hydratabkömmlinge der Körper der Reihe B. |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ | $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_3\end{matrix}\right\}O$   *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_2(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$   *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ |
| *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$ | *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CHO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH_3\\CO(HO)\end{matrix}\right\}O$   *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CO(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CHO\end{matrix}\right\}O$ <br> $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O_2$   *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$ <br> *Beide Reihen isomer unter einander* |
| *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O_3$ | *isomer unter einander:* $\left.\begin{matrix}CO(HO)\\CHO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O_3$ |

Die empirischen Formeln bilden hier folgende Reihen:

$C_2H_6O$   $C_2H_6O_2$   $C_2H_6O_3$   $C_2H_6O_4$

$C_2H_4O_2$   $C_2H_4O_3$   $C_2H_4O_4$

$C_2H_2O_3$   $C_2H_2O_4$.

## Tabelle III.

| C) Ungesättigte, 2 freie Affinitätseinheiten besitzende Verbindungen, in welchen die 2 Kohlenstoffatome unmittelbar zusammenhängen.[1] | c) Hydratabkömmlinge der Körper der Reihe C |
|---|---|
| $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ | *isomer unter einander*<br>$\left\{\begin{matrix}CH(HO)\\CH_2\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}C(HO)_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}CH(HO)\\CH(HO)\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}CH(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right.$[2] |
| *isomer unter einander*:<br>$\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O$<br>$\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}C(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O$ $\left\{\begin{matrix}C(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$<br>$\left\{\begin{matrix}CH(HO)\\CO\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}C(HO)_2\\CO\end{matrix}\right.$<br>*beide Reihen isomer unter einander* |
| | Die empirischen Formeln sind hier:<br>$C_2H_4$ $C_2H_4O$ $C_2H_4O_2$ $C_2H_4O_3$<br>$C_2H_2O$ $C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$. |

## Tabelle IV.

| D) Ungesättigte, mit den Körpern der vorhergehenden Tabelle isomere Verbindung. | d) Hydratabkömmlinge der Körper der Reihe D, isomer mit den Hydratabkömmlingen c. |
|---|---|
| $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ | *isomer unter einander*: $\left\{\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C(HO)\end{matrix}\right.$ *isomer unter einander*: $\left\{\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}CH_2(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right.$<br>*isomer unter einander*: $\left\{\begin{matrix}CH(HO)_2\\C(HO)\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}C(HO)_3\\CH\end{matrix}\right.$ |
| *isomer unter einander*:<br>$\left\{\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right\}O$<br>$\left\{\begin{matrix}CHO\\CH\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}CH(HO)\\C\end{matrix}\right\}O$ $\left\{\begin{matrix}C(HO)_2\\C\end{matrix}\right\}O$<br>*isomer unter einander*: $\left\{\begin{matrix}CHO\\C(HO)\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}CO(HO)\\CH\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}CO(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right.$<br>*beide Reihen isomer unter einander* |
| | Die empirischen Formeln: dieselben wie in der Tabelle III. |

1) Denkt man sich in den in der Tabelle III stehenden Körpern die zwei Kohlenstoffatome jedesmal nur durch zwei Affinitätseinheiten mit einander verbunden, so sind hier 2 Affinitätseinheiten in jedem Moleküle frei (unwirksam) und es wird die Annahme möglich, dass einem jeden dieser Moleküle ein Isomeres entspricht, welches sich davon einzig und allein dadurch unterscheidet, dass die Kohlenstoffatome darin durch vier Affinitätseinheiten (2 von jeder Seite) zusammenhängen und demgemäss keine freie Affinität vorhanden ist. Es liegen übrigens keine Thatsachen vor, die eine solche Annahme rechtfertigen könnten.

2) Das weitere Glied würde hier die Verbindung von Kohlenstoff mit den Wasserresten vorstellen $\left\{\begin{matrix}C(HO)_2\\C(HO)_2\end{matrix}\right.$, das unzulässig erscheint.

## Tabelle V.

| E) Ungesättigte, den Körpern der Reihe C entsprechende Verbindungen, in welchen die Kohlenstoffatome nur indirect zusammenhängen. | e) Hydratabkömmlinge der Körper der Reihe E. |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$<br><br>*isomer unter einander:*<br>$\left.\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}O$<br>$\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O_2$ | *isomer unter einander*<br>$\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O$<br><br>$\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CO\end{matrix}\right\}O$<br>$\left.\begin{matrix}C(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}C(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O_2$<br>*beide Reihen isomer unter einander*<br><br>Die empirischen Formeln bilden hier folgende Reihen:<br>$C_2H_4O$ $C_2H_4O_2$ $C_2H_4O_3$<br>$C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$ $C_2H_2O_4$. |

## Tabelle VI.

| F) Ungesättigte, den Körpern der Reihe D entsprechende und mit den Körpern der Reihe E isomere Verbindungen. | f) Hydratabkömmlinge der Körper der Reihe F, isomer mit den Hydratabkömmlingen e. |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right\}O$<br><br>*isomer unter einander:*<br>$\left.\begin{matrix}CHO\\CH\end{matrix}\right\}O$<br>$\left.\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right\}O_2$ | *isomer unter einander*<br>$\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH_3\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$<br>*isomer unter einander*<br>$\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH\end{matrix}\right\}O$<br><br>*isomer unter einander*<br>$\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_3\\CH\end{matrix}\right\}O$<br><br>*isomer unter einander*<br>$\left.\begin{matrix}CHO\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CO(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CO(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$<br>$\left.\begin{matrix}CH(HO)\\C\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\C\end{matrix}\right\}O$<br>*beide Reihen isomer unter einander*<br><br>Die empirischen Formeln: dieselben wie in der Tabelle V. |

## Tabelle VII.

| G) Ungesättigte, 4 freie Affinitätseinheiten besitzende unter sich isomere Kohlenwasserstoffe, in welchen die Kohlenstoffatome direct zusammenhängen. [1] | g) Hydratabkömmlinge der unter G bezeichneten Kohlenwasserstoffe. |
|---|---|
| *isomer unter einander* $\left\{\begin{array}{l}CH\\CH\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH_2\\C\end{array}\right.$ | *isomer unter einander* $\left\{\begin{array}{l}C(HO)\\CH\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}CH(HO)\\C\end{array}\right.$ Die empirischen Formeln sind hier: $C_2H_2$ $C_2H_2O$. |

## Tabelle VIII.

| H) Ungesättigte. den unter G stehenden Kohlenwasserstoffen entsprechende Verbindungen, in welchen die Kohlenstoffatome nur indirect zusammenhängen | h) Hydratabkömmlinge der unter H bezeichneten Körper. |
|---|---|
| *isomer unter einander* $\left.\begin{array}{l}CH\\CH\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{l}CH_2\\C\end{array}\right\}O$ | *isomer unter einander* $\left.\begin{array}{l}C(HO)\\CH\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{l}CH(HO)\\C\end{array}\right\}O$ *isomer unter einander* $\left.\begin{array}{l}C(HO)\\C(HO)\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{l}C(HO)_2\\C\end{array}\right\}O$ Die empirischen Formeln sind hier: $C_2H_2O$ $C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$. |

1) Dieselbe Anmerkung, die so eben in Betreff der zu der Grenze näher stehenden Moleküle (Tabelle III) gemacht worden ist, bezieht sich auf die Körper der Tabelle VII. Es kann nämlich gedacht werden, dass dem Acetylen $\left(\left\{\begin{array}{l}CH\\CH\end{array}\right.\right)^{IV}$ und seinem Hydratabkömmling noch die Isomeren $\left(\left\{\begin{array}{l}CH\\CH\end{array}\right.\right)''$, $\left(\left\{\begin{array}{l}C(HO)\\CH\end{array}\right.\right)''$, wo die Kohlenstoffatome mit 4 Affinitätseinheiten gebunden sind, und solche, wo die Kohlenstoffatome mit 6 Affinitätseinheiten zusammenhängen, entsprechen. Das Acetylen $\left(\left\{\begin{array}{l}CH_2\\C\end{array}\right.\right)^{IV}$ und sein Hydratabkömmling würden dann ebenso die Isomeren $\left(\left\{\begin{array}{l}CH_2\\C\end{array}\right.\right)''$ und $\left(\left\{\begin{array}{l}CH(HO)\\C\end{array}\right.\right)''$ besitzen. Die Existenz eines nur mit 2 freien Affinitätseinheiten begabten Acetylens wird einigermassen dadurch wahrscheinlich gemacht, dass dieser Kohlenwasserstoff unter Umständen bekanntlich mit der Fähigkeit nur 2 Atome Brom direct

Fasst man nun die empirischen Formeln aller in den Tabellen angeführten Moleküle zusammen, so wird man leicht einsehen, dass diese Formeln Reihen von zweierlei Art bilden, in einer Richtung nimmt hier nämlich der Sauerstoffgehalt zu, in der andern nimmt der Wasserstoffgehalt regelmässig ab:

$$\begin{matrix} C_2H_6 & C_2H_6O & C_2H_6O_2 & C_2H_6O_3 & C_2H_6O_4 \\ C_2H_4 & C_2H_4O & C_2H_4O_2 & C_2H_4O_3 & C_2H_4O_4 \\ C_2H_2 & C_2H_2O & C_2H_2O_2 & C_2H_2O_3 & C_2H_2O_4. \end{matrix}$$

Indem man keine Verschiedenheit der Aequivalente der polygenen Atome annimmt, findet man, dass einer jeden dieser Formeln, mit Ausnahme der ersteren $C_2H_6$, Isomere oder Metamere entsprechen. — Man hat nämlich folgende Gruppen:

1) $C_2H_6 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ (Aethylhydrür oder polymeres Methyl).

2) $C_2H_6O = \overset{1.}{\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.}$ (Aethylalkohol) $= \overset{2.}{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O}$ (Methyläther), metamer mit dem ersteren.

3) $C_2H_6O_2 = \overset{1.}{\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CH_2\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.}$ (Aethylenglycol) $= \overset{2.}{\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.}$ (Aethylidenglycol) =

---

zu binden, erhalten wird. — Ich will hier auch bemerken, dass die vor Kurzem von Kekulé gezeigte Existenz der 4 isomeren Monobrommaleinsäuren die Annahme von mehr als 2 isomeren Acetylenen auf den ersten Blick zu bekräftigen scheint. Bei genauerer Betrachtung findet man aber, dass man zur Erklärung dieser Existenz ebensowenig der erwähnten Annahme als der der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms bedarf. Indem man die Existenz nur zweier isomeren Acetylene $\left(\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.\right)^{IV}$ und $\left(\left\{\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right.\right)^{IV}$ annimmt, findet man doch für die Formel $(C_4H_3BrO_4)''$ fünf und für die Formel $(C_4H_4O_4)''$ vier verschiedene Fälle der chemischen Structur theoretisch möglich. Setzt man $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O = A$, so hat man:

$$C_4H_3BrO_4 = \overset{1.}{\left\{\begin{matrix}CHA\\CBrA\end{matrix}\right.}, \overset{2.}{\left\{\begin{matrix}CHA_2\\CBr\end{matrix}\right.}, \overset{3.}{\left\{\begin{matrix}CH\\CBrA_2\end{matrix}\right.}, \overset{4.}{\left\{\begin{matrix}CHBrA\\CA\end{matrix}\right.}, \overset{5.}{\left\{\begin{matrix}CHBr\\CA_2\end{matrix}\right.};$$

$$C_4H_4O_4 = \overset{1.}{\left\{\begin{matrix}CHA\\CHA\end{matrix}\right.}, \overset{2.}{\left\{\begin{matrix}CHA_2\\CH\end{matrix}\right.}, \overset{3.}{\left\{\begin{matrix}CH_2A\\CA\end{matrix}\right.}, \overset{4.}{\left\{\begin{matrix}CH_2\\CA_2\end{matrix}\right.}.$$

3.

$$= \begin{array}{l} CH_3\{O \\ CH_2\} \\ H\{O \end{array} \text{(Methylglycolmonomethyläther).}$$

Die zwei ersten Moleküle isomer untereinander, das letztere mit demselben metamer. [1]) Von diesen drei theoretisch möglichen Körpern scheint nur der erstere existenzfähig zu sein.

$$4)\ C_2H_6O_3 = \overset{1.}{\begin{array}{l} H\{O \\ \{CH_2 \\ \{CH \\ H_2\{O_2 \end{array}} \text{(Aethylglycerin?)} = \overset{2.}{\begin{array}{l} \{CH_3 \\ \{C \\ H_3\{O_3 \end{array}} \text{(Aethylglycerin?)}$$

$$= \overset{3.}{\begin{array}{l} H\{O \\ CH_2\{O \\ CH_2\{O \\ H\{O \end{array}} \text{(Dimethylenalkohol)} = \overset{4.}{\begin{array}{l} CH_3\{O \\ CH \\ H_2\{O_2 \end{array}} \text{(Methylglycerinmonomethyläther).}$$

Die zwei ersteren Moleküle isomer unter sich, die zwei letzteren metamer unter sich und mit den zwei ersteren. Von ihnen allen scheint nur das Aethylglycerin existenzfähig zu sein.

$$5)\ C_2H_6O_4 = \overset{1.}{\begin{array}{l} H_2\{O_2 \\ \{CH \\ \{CH \\ H_2\{O_2 \end{array}} \text{(Aethylerythrit?)} = \overset{2.}{\begin{array}{l} H\{O \\ \{CH_2 \\ \{C \\ H_3\{O_3 \end{array}} \text{(Aethylerythrit)}$$

$$= \overset{3.}{\begin{array}{l} H\{O \\ CH_2 \\ CH\{O \\ H_2\{O_2 \end{array}} \text{(der erste gemischte Aether des Methylglycerins und des Methylenglycols)} = \overset{4.}{\begin{array}{l} CH_3\{O \\ C \\ H_3\{O_3 \end{array}} \text{(Methylerythritmonomethyläther).}$$

1 und 2 isomer unter sich, 3 und 4 metamer unter sich und mit den zwei ersteren.

Alle vier Moleküle kaum existenzfähig; bedenkt man nämlich, dass das Methylenglycol, welches C und O in dem Verhältnisse 1 : 2 enthalten würde, nicht zu existiren scheint, so wird man geneigt die Existenz des Aethylerythrits, der die genannten Elemente in demselben Verhältnisse enthalten müsste, in Zweifel zu ziehen.

---

1) Was ich unter den Benennungen „isomer" und „metamer" verstehe, wird man durch das Vergleichen der chemischen Structur der hier angeführten Moleküle leicht verstehen.

$$6)\ C_2H_4 = \overset{1.}{\left\{\begin{array}{l}CH_2\\CH_2\end{array}\right.}\text{(Aethylen?)} = \overset{2.}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH\end{array}\right.}\text{(Aethyliden?)}$$

Die Entscheidung der Frage, ob ein mit dem schon bekannten Aethylen isomerer Kohlenwasserstoff existirt, bietet ein besonderes Interesse dar. Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen lassen sich a priori darüber keine Vermuthungen aufstellen.

$$7)\ C_2H_4O = \overset{1.}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CHO\end{array}\right.}\text{(Acetaldehyd)} = \overset{2.}{\left.\begin{array}{l}CH_2\\CH_2\end{array}\right\}O}\ \text{(Aethylenoxyd?)}$$

$$= \overset{3.}{\left\{\begin{array}{l}CH_2\\ \left.\begin{array}{l}CH\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.}\text{(Vinylalkohol?)} = \overset{4.}{\left\{\begin{array}{l}CH\\ \left.\begin{array}{l}CH_2\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.}\text{(Vinylalkohol?)}$$

$$= \overset{5.}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ \left.\begin{array}{l}C\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.}\text{(Vinylalkohol?)} = \overset{6.}{\left.\begin{array}{l}CH_2\\CH_2\end{array}\right\}O}\ \text{(Dimethylenoxyd)}$$

$$\overset{7.}{\left.\begin{array}{l}CH_3\\CH\end{array}\right\}O}\ \text{(Methyl-Formylenyläther.)}^{1)}$$

1 und 2 isomer unter sich, 3, 4 und 5 isomer unter sich und metamer mit den zwei ersteren; 6 metamer mit allen übrigen.

$$8)\ C_2H_4O_2 = \overset{1.}{\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\CH_2\end{array}\right\}O\\CHO\end{array}\right.}\begin{array}{l}\text{(Oxyacetaldehyd, Glycol-}\\\text{säurealdehyd, vielleicht}\\\text{Säure von Church)}\end{array} = \overset{2.}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ \left.\begin{array}{l}CO\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.}\begin{array}{l}\text{(Essig-}\\\text{säure)}\end{array}$$

$$= \overset{3.}{\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CH_2\\CH\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{l}\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.}\text{(Oxyäthylenoxyd)} = \overset{4.}{\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\CH\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{l}CH\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.}\text{(Acetylenglycol?)}$$

$$= \overset{5.}{\left\{\begin{array}{l}CH_2\\ \left.\begin{array}{l}C\\H_2\end{array}\right\}O_2\end{array}\right.}\text{(Acetylenglycol?)} = \overset{6.}{\left\{\begin{array}{l}CH\\ \left.\begin{array}{l}CH\\H_2\end{array}\right\}O_2\end{array}\right.}\text{(Acetylenglycol?)}$$

$$= \overset{7.}{\left\{\begin{array}{l}H\}O\\CH_2\\C\\H\}O\end{array}\right.}\text{(Acetylenglycol?)} = \overset{8.}{\left.\begin{array}{l}CHO\\CH_3\end{array}\right\}O}\ \text{(Methylformiat)} =$$

1) „Formylenyl" nenne ich die Gruppe $(CH)'''$.

9. $= \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\Big\} O_2$ (Dioxymethylen?) = 10. $\begin{matrix} CH_2 & \} O \\ CH & \\ H & \} O \end{matrix}$ (Formylenylalkohol-methylenoxyd)

11. $\begin{matrix} H & \} O \\ CH_2 & \\ CH & \} O \end{matrix}$ (Methylenglycol-monoformylenyl-äther) = 12. $\begin{matrix} H & \} O \\ C & \\ CH_3 & \} O \end{matrix}$ (Kohlenstoffglycol-monomethyläther.)[1]

1, 2 und 3 isomer unter sich; 4, 5, 6 und 7 isomer unter sich und metamer mit den drei ersteren; 8, 9, 10, 11 und 12 metamer unter sich und mit allen übrigen.

9) $C_2H_4O_3 =$ 1. $\begin{matrix} H_2 & \} O_2 \\ \{CH & \\ \{CHO & \end{matrix}$ (Dioxyacetaldehyd) = 2. $\begin{matrix} H & \} O \\ \{CH_2 & \\ \{CO & \} O \\ H & \end{matrix}$ (Glycolsäure)

3. $= \begin{matrix} H & \} O \\ \{CH & \\ \{CH & \} O \\ H & \} O \end{matrix}$ (Dioxyäthylenoxyd?) = 4. $\begin{matrix} \{CH_2 & \} O \\ \{C & \\ H_2 & \} O_2 \end{matrix}$ (Dioxyäthylenoxyd?)

5. $= \begin{matrix} CHO & \} O \\ CH_2 & \\ H & \} O \end{matrix}$ (Methylglycolmonoformiat) = 6. $\begin{matrix} H & \} O \\ CO & \\ CH_3 & \} O \end{matrix}$ (Methylkohlensäure)

7. $= \begin{matrix} CH_2 & \} O \\ CH & \\ H & \} O_2 \end{matrix}$ (Anhydrid des Methylglycerinmethylenäthers) 8. $\begin{matrix} H & \} O \\ \{CH & \\ \{C & \\ H_2 & \} O_2 \end{matrix}$ (Acetylenylglycerin?)[2]

9. $= \begin{matrix} \{CH & \\ \{C & \\ H_3 & \} O_3 \end{matrix}$ (Acetylenylglycerin?) = 10. $\begin{matrix} H_2 & \} O_2 \\ \{CH & \\ \{C & \\ H & \} O \end{matrix}$ (Acetylenylglycerin?

11. $= \begin{matrix} H & \} O \\ CH & \\ CH & \} O \\ H & \} O \end{matrix}$ (Di-Formylenylalkohol-oxyd oder Formylenyl-äther-Dihydrat) = 12. $\begin{matrix} H_2 & \} O_2 \\ C & \\ CH_2 & \} O \end{matrix}$ (Kohlenstoffglycolmethylenoxyd)

---

1) Hypothetischer „Kohlenstoffglycol“ = $(C(HO)_2)$“.

2) Acetylenyl = $C_2H$.

13. $= \begin{array}{l} H\,\{O \\ CH_2\,\{O \\ C \\ H\,\{O \end{array}$ (erster gemischter Aether von Kohlenstoffglycol und Methylenglycol isomer mit 12)

14. $= \begin{array}{l} H_2\{O_2 \\ CH \\ CH\,\{O \end{array}$ (Formylenyläther-Dihydrat, isomer mit 11.)

1, 2, 3 und 4 isomer unter einander, ebenso 8, 9 und 10. Diese letzteren drei metamer mit den ersteren vier. Die anderen unter sich theils isomere, theils metamere Moleküle sind metamer mit 1, 2, 3, 4, 8, 9 und 10.

10) $C_2H_4O_4$ = 1. $\begin{array}{l} H_3\{O_3 \\ \{C \\ \{CHO \end{array}$ (Trioxyacetaldehyd) = 2. $\begin{array}{l} H_2\{O_2 \\ \{CH \\ \{CO \\ H\,\{O \end{array}$ (Dioxyessigsäure, Glyoxylsäure?)

3. $= \begin{array}{l} H_2\{O_2 \\ \{C \\ \{CH\,\{O \\ H\,\{O \end{array}$ (Trioxyäthylenoxyd) = 4. $\begin{array}{l} H\,\{O \\ CO\,\{O \\ CH_2\{O \\ H\,\{O \end{array}$ (saures Methylenglycolcarbonat)

5. $= \begin{array}{l} CHO\{O \\ CH \\ H_2\,\{O_2 \end{array}$ (Methylglycerinmonoformiat) = 6. $\begin{array}{l} H\{O \\ CH\{O_2 \\ CH \\ H\{O \end{array}$ (Dioxy-Dioxymethylen od. Formylenylalkohol-Dioxyd)

7. $= \begin{array}{l} CH_2\{O_2 \\ C \\ H_2\{O_2 \end{array}$ (Kohlenstoffglycolmethylendioxyd, isomer mit 6. = 8. $\begin{array}{l} H_2\{O_2 \\ C \\ CH\,\{O \\ H\,\{O \end{array}$ (Formylenylalkohol und Kohlenstoffglycoloxyd)

9. $= \begin{array}{l} H_3\{O_3 \\ C \\ CH\,\{O \end{array}$ (Methylerythritmonoformylenyläther) = 10. $\begin{array}{l} H_2\{O_2 \\ CH\,\{O \\ C \\ H\,\{O \end{array}$ (erster gemischter Aether des Methylglycerins und Kohlenstoffglycols).

1, 2 und 3 isomer unter einander, ebenso 6 und 7, auch 8, 9 und 10. Alle diese drei Gruppen metamer unter einander.

11) $C_2H_2$ = 1. $\begin{array}{l} \{CH \\ \{CH \end{array}$ (Acetylen?) = 2. $\begin{array}{l} \{CH_2 \\ \{C \end{array}$ (Acetylen.)

12) $C_2H_2O$ = 1. $\begin{array}{l} \{CH_2 \\ \{CO \end{array}$ (Acetylenoxyd?) = 2. $\begin{array}{l} \{CH\{O \\ \{CH \end{array}$ (Acetylenoxyd?) =

3. $= \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}\right\} O$ (Acetylenoxyd?) 4. $= \left\{\begin{matrix} CH \\ CHO \end{matrix}\right.$ (Ein Aldehyd, — das niedrigste Homologe von Acroleïn)

5. $= \left\{\begin{matrix} CH \\ \left.\begin{matrix} C \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (Acetylenylalkohol) 6. $= \left\{\begin{matrix} C \\ \left.\begin{matrix} CH \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (Acetylenylalkohol)

7. $= \left.\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right\} O$ Formylenyläther 8. $= \left.\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}\right\} O$ (Kohlenstoffmethylenoxyd.)

1, 2, 3 und 4 isomer mit einander; ebenso auch 5 und 6, auch 7 und 8.

13) $C_2H_2O_2 =$ 1. $\left\{\begin{matrix} CHO \\ CHO \end{matrix}\right.$ (Diformyl, Glyoxal?) 2. $= \left.\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right\} O_2$ (Acetylendioxyd)

3. $= \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} \\ CH \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (Oxyacetylenoxyd) 4. $= \left\{\begin{matrix} CO \\ \left.\begin{matrix} CH \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (Oxyacetylenoxyd?)

5. $= \left\{\begin{matrix} CH \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (das niedrigste Homologe der Acrylsäuren)[1] 6. $= \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}\right\} O \\ CHO \end{matrix}\right.$ (das niedrigste Homologe des Oxyacroleïns)

7. $= \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C \\ CH \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (Oxyacetylenoxyd?) 8. $= \left.\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Methylencarbonat)

9. $= \left.\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right\} O_2$ (Formylenyldioxyd) 10. $= \left.\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}\right\} O \; \left.\begin{matrix} \\ CH \end{matrix}\right\} O$ (Kohlenstoffglycol-Monoformylenyläther)

11. $= \left.\begin{matrix} C \\ CH \end{matrix}\right\} O \; \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Formylenylalkohol u. Kohlenstoffoxyd). 12. $= \left.\begin{matrix} CHO \\ CH \end{matrix}\right\} O$ (Formylenylformiat)

13. $= \left.\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}\right\} O$ (Methylen-Kohlenstoffoxyd.)

---

1) Es sind nämlich zwei isomere Acrylsäuren denkbar:

$\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ und $\left\{\begin{matrix} CH \\ CH_2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$

Isomer unter einander sind hier: 1 und 2, dann 3, 4, 5, 6 und 7, weiter auch 10 und 11.

$$4)\ C_2H_2O_3 = \overset{1.}{\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CH\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.} \text{(Glyoxylsäure)}^{1)} = \overset{2.}{\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C\end{matrix}\right\}O\\ \left.CH\right\}O_2\end{matrix}\right.} \text{(Oxyacetylendioxyd)}$$

$$= \overset{3.}{\left.\begin{matrix}CHO\\ CHO\end{matrix}\right\}O} \text{(Ameisensäureanhydrid)} = \overset{4.}{\left.\begin{matrix}CH\\ CH\end{matrix}\right\}O_3} \text{(Methylglyceryltrioxyd)}$$

$$= \overset{5.}{\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}C\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.}\!\!\left.\right\}O \text{ (Dioxyacetylenoxyd?)} = \overset{6.}{\left\{\begin{matrix}CO\\ \left.\begin{matrix}C\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.} \text{(Dioxyacetylenoxyd?)}$$

$$= \overset{7.}{\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.} \text{(Glyoxylsäure?)}^{2)} = \overset{8.}{\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ C\end{matrix}\right\}O_2\\ \left.C\right\}O\end{matrix}\right.} \text{(Dioxyacetylenoxyd?)} =$$

---

1) Wenn Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ und nicht $C_2H_4O_4$ ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass derselben diese Formel zukommt. Dabei treten die Beziehungen zwischen Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure besonders klar hervor. Bedenkt man nämlich, dass bei der Oxydation der Aldehyde die Gruppe CHO in CO(HO) übergeht, so ist hier leicht zu begreifen, warum Glyoxal und Glyoxylsäure bei der Oxydation Oxalsäure liefern:

| Glyoxal. | Glyoxylsäure. | Oxalsäure. |
|---|---|---|
| $\left\{\begin{matrix}CHO\\ CHO\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ |

Während die Verwandlung der Glyoxylsäure in Glycolsäure der des Aldehyds in Alkohol ganz analog erscheint:

| Aldehyd. | Alkohol. | | Glyoxylsäure. | Glycolsäure. |
|---|---|---|---|---|
| $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CHO\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ | ; | $\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ CH_2\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ |

2) Während Glyoxylsäure mit der Formel $\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ als ein gesättigtes Molekül erscheint, stellt sie, wenn man ihr die Formel $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ zuschreibt, einen ungesättigten Körper vor. Debus, indem er die Bildung von Glyoxyl-

9. $= \begin{matrix} H \\ CH \\ CO \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Formylenylalkohol-Carbonat)

10. $= \begin{matrix} CH \\ C \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O_2 \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Oxyd des Kohlenstoffglycolmonoformylenyläthers)

11. $= \begin{matrix} H \\ CO \\ CH \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Formylenylkohlensäure)

12. $= \begin{matrix} CHO \\ C \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Kohlenstoffglycol-Monoformiat)

13. $= \begin{matrix} H \\ CH \\ C \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O_2 \end{matrix}$ (Formylenylalkohol- und Kohlenstoffdioxyd

14. $= \begin{matrix} H \\ C \\ C \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \\ \} O \end{matrix}$ (erster Aether des Kohlenstoffglycols)

15. $= \begin{matrix} H_2 \\ C \\ C \end{matrix}\begin{matrix} \} O_2 \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Kohlenstoffglycol- und Kohlenstoff-Oxyd.)

Isomer unter einander sind hier: 1 und 2, dann 5, 6, 7 und 8, weiter 9 und 11, auch 10 und 13 und 14 und 15.

15) $C_2H_2O_4$ = 1. $\begin{matrix} H \\ \{CO \\ \{CO \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Oxalsäure) = 2. $\begin{matrix} H \\ \{C \\ \{C \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \} O_2 \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Oxalsäure?)

3. $= \begin{matrix} H \\ CO \\ CHO \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \end{matrix}$ (Formylkohlensäure)

4. $\begin{matrix} H \\ C \\ CH \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O_3 \end{matrix}$ (Dioxyd von Kohlenstoffglycolmonoformylenyläther)

5. $= \begin{matrix} H_2 \\ C \\ CO \end{matrix}\begin{matrix} \} O_2 \\ \\ \} O_2 \end{matrix}$ (Kohlenstoffglycol- u. Carbonyl-Dioxyd od. Methylerythrits erstes Carbonat)

6. $= \begin{matrix} H \\ C \\ C \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O_2 \\ \} O \end{matrix}$ (Oxyd des ersten Aethers von Kohlenstoffglycol)

7. $= \begin{matrix} H \\ CO \\ C \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \} O \\ \\ \} O \\ \} O \end{matrix}$ (saures Kohlenstoffglycolcarbonat)

8. $= \begin{matrix} H_2 \\ C \\ C \end{matrix}\begin{matrix} \} O_2 \\ \\ \} O_2 \end{matrix}$ (Kohlenstoffglycol- u. Kohlenstoff-Oxyd.)

säure aus Dibromessigsäure durch Verlust von HBr erklärt (Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 153), wird die letztere Formel annehmen müssen. Indessen ist es nicht unmöglich, dass die genannte Bildung nicht in dem Verluste von HBr und Austausch von Br gegen HO besteht, sondern nach ihrem letzten Resultate einen Austausch von $Br_2$ gegen O vorstellt:

$$\left\{\begin{matrix} CHBr_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right.\begin{matrix} \\ \} O \end{matrix} + H_2O = \left\{\begin{matrix} CHO \\ CO \\ H \end{matrix}\right.\begin{matrix} \\ \} O \end{matrix} + 2HBr.$$

Isomer unter einander sind hier: 1 und 2, weiter 5 und 7, auch 6 und 8. —

Die meisten von den in den letzten Gruppen von Isomeren stehenden Moleküle sind kaum existenzfähig, sie bieten insofern aber einiges Interesse dar, weil ihre höheren Analogen möglicherweise existenzfähig sind. — Ich brauche kaum beizufügen, dass den hier angezeigten Weg weiter verfolgend, man in den höheren Reihen zur Auffindung der Formeln einer ausserordentlich grossen Anzahl von Isomeren und Metameren gelangen wird. Der Umstand allein, dass die Existenz isomerer monoatomiger Alkoholradicale in diesen Reihen möglich wird, trägt hier schon, wie man es leicht bemerkt, zu der Vermehrung der Isomerie- und Metameriefälle sehr viel bei. Zieht man nun auch die stickstoffhaltigen, schwefelhaltigen und verschiedene andere Kohlenstoffverbindungen in Betracht, so wird man wirklich finden, dass „die Zahl der Isomeren", wie es Kolbe sagte, „sich zu einer schwindelnden Höhe erhebt" und dieses ohne dass man die Wasserstoffatome des Methyls oder, was dasselbe ist, die Aequivalente des Kohlenstoffatoms für ungleichwerthig hält.

Nun will ich auch ausdrücklich bemerken, dass diese Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms nicht einmal in allen Fällen zur Erklärung der Isomerie der Grenzkohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$, wenn solche wirklich vorkommt, nothwendig ist. Das von mir in dieser Zeitschrift VII, S. 81 und S. 398 Gesagte muss namentlich insofern berichtigt werden, dass dasselbe sich nur auf die zwei einfachsten Homologen von Sumpfgas $C_2H_6$ und $C_3H_8$ beziehen kann. In der That nur für diese zwei Grenzkohlenwasserstoffe ist keine Verschiedenheit in der Vertheilung der Wasserstoffatome gegen die Kohlenstoffatome denkbar, während für $C_4H_{10}$ zwei Fälle, für $C_5H_{12}$ drei Fälle chemischer Structur u. s. w. möglich sind:

$$C_4H_{10} = \overset{1.}{\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}} = \overset{2.}{CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}};$$

$$C_5H_{12} = \overset{1.}{\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}} = \overset{2.}{\begin{cases} CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}} = \overset{3.}{C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}}$$

Zur Auffindung der chemischen Structur theoretisch-möglicher isomeren Grenzkohlenwasserstoffe gelangt man leicht, indem man einen jeden derselben durch Austausch des Wasserstoffs eines nächst niedrigeren Grenzkohlenwasserstoffs gegen Methyl entstanden denkt. — Wollte man dagegen die Formeln dieser isomeren Kohlenwasserstoffe durch Substitution der verschiedenen Alkoholradicale $(C_nH_{2n+1})'$ für ein Wasserstoffatom des Sumpfgases ableiten, so würde man hier und da zu identischen Fällen chemischer Structur kommen. Vergegenwärtigt man sich z. B., dass 4 isomere Butylalkohole möglich sind (vergl. d. Zeitschr. VII, S. 394), so kann man auf den ersten Blick glauben, dass es vier isomere durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Sumpfgases gegen das eine oder das andere der vier isomeren Butyle $(C_4H_9)'$ entstandene Grenzkohlenwasserstoffe $C_5H_{12}$ geben könne; vergleicht man aber die auf diese Weise abgeleiteten Formeln näher unter einander, so wird man finden, dass zwei von denselben, namentlich die wo das primäre Pseudobutyl (dimethylirtes Aethyl) und die wo das secundäre Pseudobutyl (Methyl-äthylirtes Methyl) das Wasserstoffatom des Sumpfgases ersetzen, einen und denselben Fall chemischer Structur (den, welcher oben unter 2 angeführt ist) darstellen. Solche Ansicht über die Isomerie der Grenzkohlenwasserstoffe führt zu einigen Schlüssen, die ihrerseits, wenn ihre Richtigkeit bewiesen werden sollte, diese Ansicht selbst bekräftigen würden, so wird man z. B. bei näherer Betrachtung der obenangeführten drei Formeln der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ sogleich bemerken, dass für die Formel 3 nur ein einziges Monohaloidsubstitutionsproduct möglich ist, während für jede der anderen zwei Formeln mehrere solche Producte existiren können, für jeden der zwei isomeren Kohlenwasserstoffe $C_4H_{10}$ aber, welche durch die Formeln unter 1 und 2 ausgedrückt sind, zwei Monohaloidsubstitutionsproducte möglich erscheinen:

Für 1. Für 2.

$$\text{A.}\ \left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{array}\right. \qquad \text{B.}\ \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{array}\right. \qquad \text{C.}\ CH\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right. \qquad \text{D.}\ CCl\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right.$$

Wird man in diesen letzteren das Chloratom durch den Wasserrest ersetzen, so muss man in allen Fällen verschiedene isomere Alkohole erhalten; das Chlorür A soll dabei den normalen Butylalkohol — das Chlorür C den primären —, das Chlorür B den secundären — und das Chlorür D den tertiären Pseudobutylalkohol liefern. Ferner sieht man auch ein, dass, wenn das normale Butylradical $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right.$ ist, sein Hydrür mit dem auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenen polymeren Aethyl durchaus identisch sein muss etc. etc. Dem hier Auseinandergesetzten zu Folge will ich nun das Vorkommen der Isomeriefälle bei den höheren (wenigstens $C_4$ enthaltenden) Grenzkohlenwasserstoffen nicht mehr in Abrede stellen, erlaube mir aber den Wunsch zu äussern, dass alle Eigenschaften des Aethyl- und Propylhydrürs einerseits und die des sogenannten Methyls und des sogenannten Methyläthyls andrerseits einem sorgfältigsten vergleichenden Studium unterworfen sein möchten. — Die Isomerie dieser Substanzen namentlich würde einer der triftigsten Gründe zur Annahme der Verschiedenheit der Aequivalente des Kohlenstoffatoms sein.

---

Das im Vorhergehenden gegebene Beispiel der systematischen Ableitung aller theoretisch (nach den Principien der Atomigkeit und der chemischen Structur) möglichen Formeln in einer bestimmten Gruppe von Körpern zeigt deutlich genug, dass diese Ableitung und somit auch die Prognose einer ansehnlichen Zahl der Isomerie- und Metameriefälle zu einer rein schematischen Aufgabe werden kann. Dabei muss aber daran erinnert werden, dass die Substitution, vermittelst welcher man zur Construction neuer Formeln gelangt, nur so zu sagen, ein Kunstgriff ist und nur so

lange geeignet bleibt uns auf dem richtigen Wege zu erhalten, als die chemische durch die abgeleiteten Formeln versinnlichte Structur streng im Auge gehalten wird. Das Beispiel der Oxymethyl- und Methoxylkohlensäure von Kolbe (vergl. d Zeitschr. VII, S. 79) zeigt deutlich genug, wie schwankend die Schlüsse werden, wenn die Substitution in den Vordergrund gestellt und die Beurtheilung der chemischen Structur (Constitution oder der Angriffspunkte der Verwandtschaft) unterlassen wird. —— Was die Beantwortung der Frage; welche nach den Principien der Atomigkeit und der chemischen Structur möglichen Moleküle wirklich existiren? anbelangt, so ist das gewiss eine der wichtigsten Aufgaben der Jetztzeit. Leider können wir darüber noch in den meisten Fällen nur Vermuthungen hegen. Diese Frage aber selbst macht nur einen Theil einer anderen weiteren Frage aus, nämlich: **warum** diese Moleküle nicht, — jene aber existenzfähig sind? Das Vergleichen der theoretisch möglichen Moleküle mit den wirklichexistirenden, verbunden mit dem sorgfältigen Studium anderer chemischen und physikalischen Verhältnisse der Körper in statu quo und während der chemischen Vorgänge muss die Erledigung dieser letzteren Frage ermöglichen und dieses ist, meiner Ansicht nach, einer der Hauptschritte, welche die Wissenschaft in der nächsten Zukunft zu machen hat.

Auf einem Landgute bei Tschistopol (Gouv. Kasan). Den $\frac{\text{20. Juli}}{\text{1. August}}$ 1864.

---

*G. Lemoine.* **Untersuchungen über die Einwirkung des rothen Phosphors auf Schwefel.**

Bull. soc. chim. Paris VI. [2. 1] 431.

Wenn man Schwefel mit überschüssigem rothen Phosphor zu vereinigen sucht, so erhält man nach meinen Versuchen keines der bekannten Sulfüre, sondern eine neue Verbindung, die nach der Formel $P_2S_3$ zusammengesetzt ist. Erst wenn man 3 Aeq. Schwefel auf 1 Phosphor anwendet, erhält man wieder das Trisulfür $PS_3$.

Meine ersten Versuche waren auf die Reaction zwischen gleichen Aeq. Schwefel und rothen Phosphor gerichtet.

Die Einwirkung begann erst bei ungefähr 160°, sie geht mit Heftigkeit und unter bedeutender Wärmeentwicklung von Statten. Das Resultat ist ein Gemenge von Sesquisulfür mit überschüssigem Phosphor, der vollständig in dem rothen amorphen Zustande verbleibt.

Die Körper scheiden sich von selbst, wenn man sie 2 bis 3 Stunden in verschlossenen Röhren auf 260° erhitzt. Der untere Theil der Masse enthält dann ein Gemisch von rothem Phosphor und 51,2 Proc. Sesquisulfür; der obere besteht aus einer von diesem Gemenge vollkommen getrennten gelben Substanz, die den neuen Körper in fast reinem Zustande darstellt. An den Wänden haben sich braune Krusten angesetzt, die rother Phosphor zu sein scheinen, der durch die Wärme allein, oder durch die Gegenwart einer kleinen Menge Sesquisulfür geschmolzen ist.

Das einfachste und vollständigste Trennungsmittel ist der Schwefelkohlenstoff. Der darin lösliche Theil des Gemisches bei 200° im Kohlensäurestrom getrocknet, hat folgende Zusammensetzung:

0,795 grm. gaben 2,515 ($BaO,SO_3$) = 43,4 Proc. Schwefel.
und 1,597 ($2MgO,PO_5$) = 55,6 Proc. Phosphor.

Die Formel $P_2S_3$ verlangt 43,6 Schwefel und 56,4 Phosphor.

Der erhaltene Körper ist also eine bestimmte Verbindung, und nicht ein Gemenge schon bekannter Stoffe.

Es findet sich dieselbe Zusammensetzung bei der Analyse aller folgenden Producte:

1) Des durch allmälige Auswaschung des obigen Gemisches mit wenig Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung im trockenen Kohlensäurestrom erhaltenen Products.

2) Der Partie, welche sich aus einer heissen Lösung in Phosphorchlorür bei der Abkühlung absetzt.

3) Der sehr kleinen Menge von Substanz, die bei längerer Erhitzung auf 260° sublimirte.

4) Der Krystalle, die man durch langsame Abkühlung einer heiss gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff erhält. Die Analyse dieser Krystalle führte nach dem Schmelzen derselben zu folgenden Resultaten:

0,601 grm. gaben 1,908 ($BaOSO_3$) = 43,6 Proc. Schwefel.
1,216 ($MgO_2PO_5$) 56,0 Proc. Phosphor.

Man kann den neuen Körper in grösserer Menge leicht darstellen, indem man ein inniges Gemenge von rothem Phosphor und Schwefel beide pulverisirt, in einem Glasballon mit langem Halse im Sandbade erhitzt, bis die Masse sich lebhaft aufbläht. Es ist nicht nöthig in einem Kohlensäurestrom zu operiren, es ist jedoch immer gut, den Kolben mit einem sehr weiten Ableitungsrohr zu versehen, das unter Quecksilber endigt, um so nach der Reaction den Zutritt der Luft zu verhindern.

Das Phosphorsesquilsulfür, das man bei der Einwirkung von gleichen Aeq. Schwefel und rothem Phosphor auf einander erhält, entsteht immer, wie gross auch der Ueberschuss des letzteren Körpers ist.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 P + S: | 0,786 grm. gaben | 2,507 $BaOSO_3$ | = 43,7 Proc. | Schwefel. |
| 2 P + S: | 0,863 „ „ | 2,727 „ | = 43,3 „ | „ |
| | und | 1,741 $(MgO)_2PO_5$ | = 55,8 „ | Phosphor. |
| 2 P + 3 S: | 0,672 | 2,160 $BaOSO_3$ | = 44,1 „ Proc. | Schwefel |

Bei der Mischung P + 3 S erhält man ein Product, das beinahe weiss und unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür und Phosphorsulfochlorür ($PCl_3S_2$) ist. Es löst sich rasch und vollständig, aber unter Zersetzung in Alkohol und Aether. Mit Ammoniak erfolgt augenblickliche Lösung, aber auch unter Zersetzung wenigstens des grösseren Theils des Körpers. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 290°; sein Gewicht nimmt an der Luft zu und es zersetzt das Wasser in der Kälte wobei Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure entstehen, die dem Wasser saure Reaction ertheilen.

Die erhaltene Substanz ist also Phosphortrisulfür $PS_3$; es ist der Körper, der nach dem Gesetz der spec. Wärme unter den Phosphorverbindungen die dem Antimonsulfür und Arsensulfür entsprechende wäre.

*Eigenschaften des Phosphorsesquisulfürs.*

Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle gehören dem rhombischen System an mit folgenden Elementen:

| | | Beobachtete Winkel | Berechnete Winkel |
|---|---|---|---|
| | M : M | = 81° 30′ | „ |
| | M : $O_1$ stumpf | 116° | — |
| | M : $O_1$ spitz | 64° 30′ | 64° |
| | $O_1$ : $A_1$ | 70° 45′ | 70° 40′. |

Aus Phosphorchlorür und aus dem Sulfochlorür $PS_2Cl_3$ erhält man, wie es scheint, dieselbe Krystallform. Das bei 260° sublimirte Sesquioxyd färbt dagegen das polarisirte Licht nicht, was mit dem Ansehen und der Art der Gruppirung, ähnlich der mancher Krystalle des gediegenen Kupfers, auf das reguläre System schliessen lässt. Der neue Körper scheint also dimorph.

Das Sesquisulfür ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb und wird beim Schmelzen röthlich. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 142°. Es siedet und destillirt ohne Zersetzung über zwischen 300° u. 400°; im Kohlensäurestrom lässt es sich schon bei 260° vollständig verflüchtigen.

Schwefelkohlenstoff ist das beste Lösungsmittel; es scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur eine grössere Menge darin zu lösen als von Schwefel, denn wenn man die Krystalle des Sesquisulfürs durch Abkühlung darstellt, enthält die Mutterlauge noch ungefähr 60 Theile auf 100 Theile Schwefelkohlenstoff.

Das Phosphorsulfochlorid löst auch grosse Mengen, besonders beim Kochen, und setzt beim Erkalten einen Theil wieder ab. Ebenso verhält sich Phosphorchlorür; wenn man die Lösung in dem letzteren in der Kälte mit Wasser behandelt so bleibt die kleine Quantität des darin enthaltenen Sesquisulfürs unangegriffen zurück. Alkohol und Aether bewirken Auflösung, aber gleichzeitig Zersetzung.

Das Phosphorsesquisulfür zeichnet sich vor anderen Phosphor-Schwefelverbindungen ganz besonders aus durch seine fast vollständige Unveränderlichkeit durch Luft und Wasser in der Kälte.

Folgende Versuche zeigen, dass während 50 Tagen das geschmolzene Sesquisulfür nicht um den tausendsten Theil seines Gewichts zunimmt.

| | I | II |
|---|---|---|
| Gewicht der der Luft ausgesetzten Substanz | 4,000 grm. | 2,815 grm. |
| „ nach 7 Tagen | 4,0005 „ | 2,815 „ |
| „ nach 18 Tagen | 4,0010 „ | 2,814 „ |
| „ nach 33 Tagen | 4,0005 „ | 2,815 „ |
| „ nach 42 Tagen | 4,0035 „ | 2,816 „ |
| „ nach 50 Tagen | 4,0030 „ | 2,816 „ |

Die Einwirkung des Wassers ist in der Kälte auch so unmerklich, dass man sie bei allen Versuchen vernachlässigen kann.

1) 1,080 grm. geschmolzenes Sesquisulfür wogen nach dreimonatlicher Berührung mit Wasser 1,067 grm. Der Verlust war also nur 1,2 Proc. Das Wasser hatte keine Wirkung auf Lackmuspapier, roch kaum wahrnehmbar nach Schwefelwasserstoff und wurde durch salpetersaures Silber nur sehr schwach braun gefärbt.

2) 1,25 grm., während 3 Monaten unter einer Glocke über Quecksilber mit 30 bis 40 grm. ausgekochtem destillirten Wasser aufbewahrt, entwickelten nur ungefähr 3 Cub. Centimeter Gas.

Bei 100° ist die Einwirkung des Wassers noch sehr langsam wenn auch merklich, so dass man die Bildung von Schwefelwasserstoff und phosphoriger Säure nachweisen kann.

An der Luft erfolgt gegen 100° Entzündung.

Chlorwasserstoff und Schwefelsäure scheinen in der Kälte das Phosphorsesquisulfür nicht anzugreifen. Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser löst es in der Kälte rasch, aber es bleibt immer etwas Schwefel unangegriffen zurück.

In einem Gemenge von gleichen Aeq. Chlorwasserstoff und rauchender Salpetersäure ist die Zersetzung vollständig. Dieses Oxydationsmittel wurde bei den oben citirten Analysen angewendet. Die Anwendung von Chlor wäre vielleicht besser; es löst dieses, wie ich seitdem erkannte, den neuen Körper bei Gegenwart von Wasser langsam aber vollständig.

Das Phosphorsesquisulfür ist vollständig löslich in Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

Es scheint bestimmte Verbindungen damit zu bilden, mit deren Studium ich beschäftigt bin; ebenso mit denen, die man mit Schwefelmetallen erhält.

Es wurde noch keine Phosphorverbindung beschrieben, deren Zusammensetzung der des Sesquisulfürs entsprechend wäre. Es wäre desshalb interessant, mit Hülfe desselben analoge Verbindungen z. B. die des Sauerstoffs $P_2O_3$ herzustellen. Die Versuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, machen die Existenz dieses Körpers wenig wahrscheinlich.

1) Kalihydrat löst $P_2S_3$ selbst in der Kälte auf unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff.

In der Wärme resultirt bei der Reaction Schwefelkalium und osphorigsaures Kali. Das Kalihydrat wirkt hier wie in vielen deren Fällen oxydirend.

2) Gefälltes Bleioxydhydrat scheint weder in der Kälte noch i 100° bei Gegenwart von Wasser eine Wirkung auf das Sesisulfür auszuüben. Wenn man den Versuch in einem verschlossenen Rohr vornimmt und 7 bis 8 Stunden auf 200° und darüber hitzt, findet dagegen Reaction statt; man erhält Schwefelblei; er es entwickelt sich dabei eine grosse Menge Gas, wenn man s Rohr öffnet, was nicht der Fall sein könnte, wenn nur eine ppelte Zersetzung und Umwandlung des $P_2S_3$ in $P_2O_3$ vor sich nge.

Nach allen bisher veröffentlichten Arbeiten scheint bei der inwirkung des gelben Phosphors kein Sesquioxyd zu entstehen, elches ich bis jetzt *ausschliesslich* mit rothem Phosphor erhielt.

Wenn man Schwefel mit überschüssigem gelben Phosphor zu reinigen sucht, so erhält man unter 100° die flüssigen Sulfüre S und $P_2S$; nach Berzelius sollen bei höherer Temperatur ese Verbindungen unzersetzt überdestilliren. Das Studium dier Körper ist so gefahrvoll, dass ich noch nicht weiss, wie ich se Thatsache werde bestätigen können, was ich schon zweimal rgeblich versuchte.

Wenn es richtig ist, dass die zwei allotropischen Zustände nes einfachen Körpers schon in seinen Verbindungen bestehen innen, so ist das mit dem rothen Phosphor wahrscheinlich der ll bei der Verbindung, die ich hier beschrieben habe. Denn man nn nicht nur beobachten, dass sich der Körper nur mit rothem osphor bildet, sondern auch, dass er sich höchstens bei 160° ldet, also bei einer Temperatur, die weit unter der zur Aendeng des Zustandes des rothen Phosphors erforderlichen gelegen . Durch die bei der Reaction frei werdende Wärme wird übrins kein überschüssiger rother Phosphor in gelben umgewandelt. ır Lösung dieser Frage und zur Vervollständigung der Beschreing der Eigenschaften des Sesquisulfürs bedarf es weiterer Versuche, e ich ausführen und beendigen werde, sobald es nur die Uminde erlauben.

# Zur Kenntniss der Oxybenzoesäureverbindungen.

Von *Peter Griess.*

(Eingesandt am 26. August 1864).

## I. Aethyloxybenzoesäure.

In einer früheren Notiz [1]) habe ich mitgetheilt, dass Salpetersäure-Diazobenzoesäure beim Kochen mit Wasser, eine Umsetzung nach folgender Gleichung erleidet:

$$\underbrace{C_7H_4N_2O_2,NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzoesäure.}} + H_2O = \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Oxybenzoesäure.}} + N_2 + NHO_3.$$

In ganz entsprechender Weise wird Salpetersäure-Diazobenzoeäther durch kochendes Wasser zersetzt:

$$\underbrace{C_7H_3(C_2H_5)N_2O_2,NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzoeäther.}} + H_2O = \underbrace{C_7H_5(C_2H_5)O_3}_{\text{Aethyloxybenzoesäure.}} + N_2 + NHO_3.$$

Die Aethyloxybenzoesäure krystallisirt in weissen schmalen Blättchen, ist sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie zu einem farblosen Oel, das ohne Zersetzung flüchtig ist. In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie, wie zu erwarten stand, eine grosse Uebereinstimmung mit dem Gaultheriaöl und der Aethylmilchsäure; wie diese Körper enthält auch sie noch ein durch Metalle und durch Säure- und Aetherradicale vertretbares Wasserstoffatom.

## II. Sulphooxybenzoesäure.

Diese Säure wird gebildet, wenn man Schwefelsäure-Diazobenzoesäure [2]) in einer geringen Menge englischer Schwefelsäure auflöst und erwärmt, bis die eintretende Gasentwicklung beendet ist. Der beim Erkalten entsehende Krystallbrei wird zwischen porösen Steinen gepresst, und die so von Schwefelsäure befreite neue

1) Diese Zeitschrift V. 11.

2) Wird erhalten durch Auflösen von Salpetersäure-Diazobenzoesäure in kalter Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wurde. Setzt man zu dieser Lösung ein dreifaches Volum starken Alkohol und dann Aether, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine wässrige Schicht ab, die bald zu nadelförmigen Krystallen der Schwefelsäure-Diazobenzoesäure erstarrt

Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt. Ihre Bildung erfolgt wie nachstehend:

$$\underbrace{C_7H_4N_2O_2SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure-Diazobenzoesäure.}} = \underbrace{C_7H_4(SH_2O_4)O_2}_{\text{Sulphooxybenzoesäure.}} + N_2.$$

Die Sulphooxybenzoesäure krystallisirt in weissen Blättchen und ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure wird sie leicht unter Bildung von Schwefelsäure und Trinitrooxybenzoesäure zersetzt. Sie ist wie die Sulphosalicylsäure zweibasisch. Die neutrale Bariumverbindung $C_7H_4(SBa_2O_4)O_2$ krystallisirt in undeutlichen, in Wasser sehr schwer löslichen Prismen.

### III. Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}SO_8$.

Schwefelsäure-Diazobenzoesäure wird beim Erhitzen für sich, (nicht weit über 100°), unter explosionsartiger Gasentwicklung zersetzt. Die rückständige beim Erkalten erstarrende Masse, lässt sich durch Behandeln mit viel Wasser in zwei Theile zerlegen. Der lösliche Theil besteht aus freier Schwefelsäure und der vorerwähnten Sulphooxybenzoesäure; der unlösliche aus einer neuen Säure, die ebenfalls Schwefel enthält und welcher, wie vorläufige Analysen ergaben, die Formel $C_{14}H_{10}SO_8$ zukommt. Man reinigt sie durch Behandeln ihrer ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Versetzen mit Salzsäure, wobei man sie als einen weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag ausfällt. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie ist ebenfalls zweibasisch. Diese Säure ist ausgezeichnet durch ihre grosse Beständigkeit; selbst Kochen mit rauchender Salpetersäure scheint sie nicht zu verändern. Alle Versuche ihren Schwefelgehalt nach den Angaben von Carius zu bestimmen, sind ohne Erfolg geblieben. Die Bildung dieser Säure und das gleichzeitige Auftreten der Sulphooxybenzoesäure beim Erhitzen der Schwefelsäure-Diazobenzoesäure für sich, lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I. } 2\,(C_7H_4N_2O_2,SH_2O_4) = C_{14}H_{10}SO_8 + SH_2O_4 + N_4$$

$$\text{II. } C_7H_4N_2O_2SH_2O_4 = C_7H_6SO_6 + N_2.$$

---

## C. *Friedel* Ueber eine neue Darstellungsmethode des Allylens.

Bull. soc. chim. Paris [2] II. 96.

Verf. erinnert zunächst daran, dass er im Jahr 1857 [1]) mitgetheilt habe, dass sich bei der Einwirkung von $PCl_5$ auf Aceton zwei Chlorverbindungen bilden

1, $C_3H_6Cl_2$
2, $C_3H_5Cl$.

Die letztere Verbindung (2), welche er als mit dem Chlorpropylen identisch bezeichnet, brachte er in einem auf 0° abgekühlten Rohr mit einem Ueberschuss von Natriumalkoholat zusammen und erhitzte dann nach dem Zuschmelzen etwa 16 Stunden bei 120°. Es bildete sich eine grosse Menge Chlornatrium.

Als er die sorgfältig ausgezogene Spitze des Rohrs in der Lampe geöffnet hatte, verband er dieselbe sofort mit Hülfe eines Kautschukschlauchs mit einer Gasentwicklungsröhre und konnte so ungefähr 1 Liter eines stark riechenden Gases auffangen, das in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggelben und in ammoniakalischer Silberlösung einen weissen am Licht rosenroth werdenden Niederschlag hervorbrachte. Das Gas, welches Verf. nach diesen Reactionen für Allylen erklärt, wurde in einer Kochsalzlösung, in welcher es weniger löslich ist als in Wasser aufgefangen.

Das Chlorpropylen $C_3H_5Cl$ werde leicht erhalten, indem man tropfenweise Aceton auf $PCl_5$ in einem Ballon eintrage, der mit einem Rohr versehen ist, welches in einen langhalsigen gut abgekühlten Kolben eingesenkt wird. Der Ballon selbst muss anfangs abgekühlt, gegen das Ende aber erwärmt werden.

Das Destillat besteht aus Chlorpropylen, gemengt mit Aceton, Phosphoroxychlorid, Methylchloracetol und Chlorwasserstoff. Man soll den Kolbeninhalt ein- oder zweimal mit Wasser waschen und das letztere mit Hülfe einer langen Pipette von dem aufschwimmenden Chlorpropylen trennen. Hierauf trocknet man dieses mit geschmolzenem Chlorcalcium in einem zugeschmolzenen Kolben.

---

1) Compt. rend. XLV. 1015.

Das so erhaltene Product könne ohne Destillation angewendet werden.

In dem Reactionsballon war eine grosse Menge Methylchloracetol (so nennt Verf. den Körper $C_3H_6Cl_2$) mit Phosphoroxychlorid gemischt zurückgeblieben. Das letztere entfernt man, indem man den Balloninhalt in kleinen Antheilen in eine viel Wasser enthaltende Flasche giesst. Man wascht nach vollkommener Zersetzung des Phosphoroxychlorids das Methylchloracetol mehrmals mit Wasser und trocknet es.

Es könne zur Darstellung von Allylen dienen, denn alkoholische Kalilösung führe es in Chlorpropylen über, und wenn man gleich von vornherein eine hinreichende Menge Natriumalkoholat anwende, so lieferte es direct Allylen.

## *G. Hoyermann.* Ueber die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd.

Arch. Pharm. CLXIX. 193.

Bekanntlich beruht dieselbe auf der Thatsache, dass eine phosphorsäurehaltige Flüssigkeit, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthält, mit essigsaurer Uranoxydlösung einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd giebt, in den bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes auch Ammoniak übergeht, und dass, sobald nur ein geringer Ueberschuss Uranoxyd in der Flüssigkeit gelöst ist, ein Tropfen derselben auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, rothbraun gefärbt wird.

Verf. stellte nach Mohr's Angabe (Titrirmethode S. 390) eine Lösung von Uranoxyd in Essigsäure dar, wovon 1 Cubikcentim. 0,010 Grm. Phosphorsäure gleichwerthig war. Die Genauigkeit und Uebereinstimmung der Resultate bei dem Controliren der Versuche mit phosphorsaurem Natron und andern phosphorsauren Salzen liess nichts zu wünschen übrig. Nicht so günstig fielen jedoch die Phosphorsäurebestimmungen bei Knochen und daraus gefertigten Düngemitteln aus, indem die einzelnen Bestimmungen unter sich sehr häufig abweichend waren. Verf. verfuhr dabei in

folgender Weise: 10 Grm. Superphosphat wurden zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure mit Wasser gekocht, dann zu 100 Cubikcentim. verdünnt und das Gelöste abfiltrirt. 20 Cubikcentim. dieses Filtrats wurden darauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag in Essigsäure vollständig wieder gelöst und nun so viel Uranoxydlösung hinzugefügt, bis die Reaction mit Blutlaugensalz eintrat. In einem bestimmten Falle erforderten bis zu diesem Punkte 20 Cubikcentim. Filtrat (entsprechend 2 Grm. Superphosphat) 34 CC. Uranlösung. In 2 Grm. des Düngers waren danach 0,34 Grm. lösliche Phosphorsäure oder 17 Proc. enthalten.

Verf. nahm darauf wiederum 20 CC. desselben Filtrats und gebrauchte dieses Mal 37 CC., in einem dritten Falle 39 CC. Uranlösung, entsprechend einem Gehalt von 18,5 resp. 19,5 Proc. Phosphorsäure.

Diese Erscheinung musste ihre Erklärung in dem Gehalte der Flüssigkeit an fremden Stoffen finden, denn, wie gesagt, bei der Anwendung einer reinen Lösung von phosphorsaurem Natron wurde immer genau die richtige Menge Uranlösung bis zum Eintritt der Reaction verbraucht.

Angestellte Versuche überzeugten Verf. sehr bald, dass die Fehlerquelle in dem Gehalte der Lösung an essigsaurem Ammoniak zu suchen ist. Nicht dieses Salz allein, sondern auch andere essigsaure Salze bilden mit dem essigsauren Uranoxyd Doppelsalze, deren Lösungen mit Blutlaugensalz die als Endreaction dienende braunrothe Färbung nicht geben. Fügt man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd, so entsteht ein schwefelgelber Niederschlag. Derselbe besteht aus Krystallen von essigsaurem Uranoxydnatron, die unter dem Mikroskope als Tetraëder mit abgestumpften Ecken erscheinen. Eine Lösung dieser Verbindung giebt mit Ferrocyankalium keine Färbung. Erst dann, wenn der Lösung eines essigsauren Salzes mehr essigsaures Uranoxyd hinzugefügt wird, als in diese Verbindung übergeht, giebt die Flüssigkeit die braunrothe Färbung mit Ferrocyankalium.

Dadurch nun, dass bei dem oben angegebenen Verfahren in die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit durch die Uebersättigung mit Ammoniak und nachheriges Neutralisiren mit Essigsäure bald mehr, bald weniger essigsaures Ammoniak gebildet wurde, musste nothwendiger Weise der Verbrauch der Uranlösung grösser oder geringer sein.

Würde man immer dieselbe Menge des essigsauren Salzes hineinbringen können, so würden allerdings die einzelnen Versuche unter sich stimmen, aber, immer der Menge dieses Salzes entsprechend, der Gehalt an Phosphorsäure zu hoch bestimmt werden. Schon dadurch, dass sich durch die Zersetzung des phosphorsauren Salzes mit dem essigsauren Uranoxyd fortwährend essigsaures Salz bildet, wird eine grössere als die berechnete Menge Uranlösung verbraucht; jedoch ist dieses, wenn man den Titre der Uranlösung durch phosphorsaures Natron festgestellt hat, von keiner Bedeutung.

Fügt man jedoch, wie Mohr empfiehlt, dieser Lösung von phosphorsaurem Natron auch essigsaures Natron hinzu, so schafft man sich dadurch eine neue Fehlerquelle. Ebenso verhält es sich mit dem von Neubauer empfohlenen Zusatze von essigsaurem Natron bei der Phosphorsäurebestimmung des Harns. Entsprechend der Menge dieses Zusatzes muss der Gehalt an Phosphorsäure zu hoch gefunden werden. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit frei von essigsauren Salzen, so ist diese Methode sehr zu empfehlen; unter Umständen lässt sich dieses jedoch schwer erweisen. Bei der Düngeruntersuchung verfährt Verf. jetzt mit Erfolg in der Weise, dass er das zur Sättigung der freien Säure überschüssig zugesetzte Ammoniak mit Salzsäure fast neutralisirt und dann erst Essigsäure im Ueberschuss zusetzt; vollständig werde der Fehler freilich dadurch nicht vermieden, jedoch sei derselbe so gering, wie vergleichende Bestimmungen nach andern Methoden zeigten, dass man ihn für den vorliegenden Zweck fast unberücksichtigt lassen könne.

---

*H. Ludwig. Fungus sambuci* enthält **Mykose.**
Arch. Pharm. CLXIX. 242.

In dem Laboratorium des Verf. hat **Hugo Stickel** jun. nachgewiesen, dass neben reichlichen Mengen von Bassorin und geringeren Mengen fettiger Substanzen sich in dem *Fungus sambuci* nicht unbedeutende Mengen von Mykose befinden, welche in schönen Krystallen dargestellt werden konnten.

---

## Berichtigungen.

S. 389 11 Z. v. o. hinter dem = Zeichen lies $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ [(CH_3)'Zn'']' \end{matrix}\right\}\Theta$

S. 399 8 Z. v. o. hinter und, vor oder lies $CH_2\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$

S. 400 9 Z. v. o. lies Beziehung statt Berechnung.

S. 401 8 Z. von oben unter: neuer Körper lies $\left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \\ CH\Theta \end{matrix}\right\}\Theta$

S. 404 2 Z. v. o. lies $\left.\begin{matrix} [(CH_3)Zn]' \\ CH_3 \end{matrix}\right\}\Theta$

S. 406 24 Z. v. o. unter und die erste Formel lies $\left.\begin{matrix} (C_2H_5Zn)' \\ C(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix} C\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta$

S. 482 1 Z. v. u. statt 148 lies 14,8.

S. 483. Die für die Formeln unter Entweder Oder berechneten Zahlen sind gegeneinander zu vertauschen und statt 17,71 ist zu setzen 17,69.

S. 485 ist der für die Formel $(C_6H_8(N\Theta_3)_4\Theta)$ berechnete Wasserstoff statt 8,0 = 2,3 zu setzen.

S. 486. Muss es heissen: der für salpetersaures Mannitan gehaltene Körper statt: der für Mannitan gehaltene.

---

# Ueber die Darstellung der Bibromhomotoluylsäure $C_9H_8Br_2O_2$ und deren Zersetzung durch siedendes Wasser.

Von Dr. *Emil Erlenmeyer.*

In dem Band VI S. 308 dieser Zeitschrift habe ich mitgetheilt, dass die Zimmtsäure allmälig Bromdampf absorbirt ohne Bromwasserstoff zu entwickeln, dass dagegen bei der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure bei Gegenwart von Wasser ein ölförmiger Körper entstehe, der wie es scheine, Bittermandelöl enthalte, aber auch noch eine andere Verbindung, die dem von Stenhouse durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhaltenen Product entspreche. Die Gegenwart des Bittermandelöls erschloss ich theils aus dem Verhalten, welches im Allgemeinen die Zimmtsäure gegen Oxydationsmittel zeigt, theils aus dem Verhalten des ölförmigen Körpers gegen eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natron: Es bildete nämlich ein Theil desselben mit dem genannten Salz eine krystallisirte Verbindung. Weitere Bestätigungsversuche habe ich indessen nicht angestellt, weil ich gefunden hatte, dass die Säure von der Einwirkung von Bromdampf auf trockne Zimmtsäure, welche ich a. a. O. vorläufig Bibromhomotoluylsäure genannt habe, beim Behandeln mit kochender Sodalösung oder Kalilauge oder selbst mit kochendem Wasser ebenfalls einen bromhaltigen ölförmigen Körper bildet. Ich dachte mir, dass bei dieser Reaction leichter eine glatte Zersetzung erreicht werden könne, als bei der Einwirkung wässrigen Broms auf Zimmtsäure, zumal da es Stenhouse nicht gelungen ist bei der Einwirkung von wässrigem Chlorkalk auf Zimmtsäure ein Product von constanter Zusammensetzung zu bekommen.

*Darstellung der Bibromhomotoluylsäure* Ich brachte auf den Boden eines weithalsigen mit Glasstöpsel verschliessbaren Glases, wie sie zur Aufbewahrung anatomischer Präparate im Gebrauche

sind, eine dünne Lage fein gepulverter Zimmtsäure und setzte ein Gefäss darauf, welches flüssiges Brom enthielt. Bei Anwendung von 10 grm. Zimmtsäure und 6 grm. Brom war nach 8 Tagen keine Absorption mehr bemerkbar. Bei etwa 5 Versuchen dieser Art erhielt ich immer zwischen 20,8 und 21,2 grm. schwankende Mengen eines Products von gelbrother Farbe. Dasselbe wurde in Weingeist gelöst, durch Wasser gefällt und auf einem Filter mit kaltem Wasser durch Decken ausgewaschen. Die reine Verbindung zeigte die Zusammensetzung: $C_9H_8Br_2O_2$.

*Zersetzung der Bibromhomotoluylsäure durch siedendes Wasser.*

Ich rührte eine gewisse Menge der Säure in einer Retorte, die mit einem Kühler verbunden wurde, mit Wasser zu einem dünnen Brei an, und leitete in diesen so lange Wasserdampf ein, bis keine sichtbaren Oeltropfen mehr übergingen. Die Ausbeute an Oel war verhältnissmässig gering. Aus dem Wasser in der Retorte schied sich beim Erkalten ein zuerst ölförmiger Körper aus, der aber beim Schütteln krystallinisch wurde.

Das wässrige Destillat zeigte eine kaum sichtbare saure Reaction, das Oel wurde davon getrennt, mit saurem schwefligsauren Natron längere Zeit geschüttelt, dann gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Während der Zeit, in welcher das Oel diesen verschiedenen Behandlungen unterlag, beschäftigte ich mich mit dem Studium des in der Retorte gebliebenen Rückstandes. Wie schon erwähnt, schied sich ein anfangs flüssiger, später fest werdender Körper aus, der, wie sich nach dem Reinigen desselben von Bromwasserstoff zeigte, bromhaltig und sauer war, ausserdem liessen sich grosse Mengen von Bromwasserstoffsäure in der Flüssigkeit nachweisen. Die Gegenwart dieser Körper brachte mich zunächst auf den Gedanken, dass das Wasser die Bibromhomotoluylsäure nach zwei verschiedenen Richtungen zersetzt haben musste. Ich dachte zunächst, es könnte möglich sein, dass ein Theil zerfallen sei in $C_2H_3Br$, das sich der Beobachtung entzogen habe, und $C_7H_5BrO_2$ und ein anderer Theil in umgekehrtem Sinne in $C_7H_5Br$ und $C_2H_3BrO_2$ und dass die eine oder beide gebromten Säuren zum Theil noch weiter in die

entsprechenden Hydroxysäuren umgewandelt worden und so die freie Bromwasserstoffsäure entstanden sei. Ich bemühte mich zunächst Bromessigsäure oder Glycolsäure nachzuweisen, aber meine Versuche blieben erfolglos.

Ich berechnete hierauf die Zusammensetzung des Chlorürs $C_7H_5Cl$, um die erhaltenen Zahlen mit denen zu vergleichen, welche Stenhouse bei der Analyse seines Oeles bekommen hatte, und möglicherweise einen Schluss daraus zu ziehen auf die Zusammensetzung des bromhaltigen Oels.

| | Stenhouse erhielt I | II | III | $C_7H_5Cl$ verlangt. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 67,56 — | 67,09 — | 68,84 — | 67,47 |
| Wasserstoff | 4,84 — | 4,95 — | 5,35 — | 4,02 |
| Chlor | 24,62 — | 24,62 — | 24,17 — | 28,51. |

Es folgt aus dieser Vergleichung, dass Kohlenstoff und Wasserstoff zu hoch, das Chlor aber erheblich zu niedrig gefunden wurde, um den Schluss zu erlauben, das Stenhouse'sche Oel sei $C_7H_5Cl$. Diese Differenzen und die Abwesenheit einer $C_2$-Verbindung liess mich vermuthen, dass auch das bei meiner Reaction entstandene Oel nicht $C_7H_5Br$ sein könne.

Bei aufmerksamem Durchlesen der Stenhouse'schen Abhandlung, in welcher er die Bildungsweise des Oels beschreibt (Ann. Chem. Pharm. LV, 1) fand ich auf S. 3 folgenden Satz: „Unterwirft man Zimmtsäure mit einer gesättigten Chlorkalklösung der Destillation, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, indem Kohlensäure entweicht". Ich dachte nun, da in der kalkhaltigen Flüssigkeit bei der Siedhitze des Wassers, oder doch bei einer nur wenig höheren Temperatur Kohlensäure entweicht, so kann deren Bildung nicht der Wirkung der Base zugeschrieben werden, es ist möglich, dass sich auch dort zum Theil anfangs eine Bichlorhomotoluylsäure bildete, die durch Wasser unter Entbindung von Kohlensäure zersetzt wurde. Es dünkte mir eine solche Zersetzungsweise um so wahrscheinlicher, als kürzlich von Kekulé Ann. Chem. Pharm. Suppl. II 99 ein ähnlicher Fall bei der Citrabibrombrenzweinsäure beobachtet wurde. Die Spaltung der Bibromhomotoluylsäure könnte also in der Weise von Statten gehen, dass sich

$C_8H_7Br$ und $CBrHO_2$ d. i. Monobromameisensäure bildet, die aber durch Wasser in Bromwasserstoff und Hydroxyameisensäure umgewandelt wird, welche letztere zerfällt in Wasser und $CO_2$, wenn man nicht annehmen will, dass sich $CBrHO_2$ sofort zersetzt in HBr und $CO_2$.

Nachdem ich nun zunäschst die Zahlen, welche die Verbindung $C_8H_7Cl$ verlangt, berechnet und mit den analytischen Resultaten von Stenhouse verglichen:

die Formel $C_8H_7Cl$ verlangt

| Kohlenstoff — | Wasserstoff — | Chlor |
|---|---|---|
| 69,3 | 5,05 | 25,65 |

und mich überzeugt hatte, dass dieselben mit dieser Berechnung viel besser stimmen als mit $C_7H_5Cl$, kam eine Abhandlung von Adolph Schmitt Ann. Chem. Pharm. CXXVII. 319, worin dieser mehrere Analysen des Oeles angiebt, welches er ebenfalls von der Zersetzung der Bibrombomotoluylsäure durch siedendes Wasser erhalten hatte. Schmitt sagt zwar a. a. O. S. 328, nachdem er seine analytischen Resultate zusammengestellt hat: „Aus diesen Zahlen lässt sich keine Formel ableiten, man hat es, der Wahrscheinlichkeit nach zu urtheilen, analog dem chlorhaltigen Oel (v. Fehlings Handwörterbuch II. Abth. 3. S. 55) mit einem bromhaltigen Kohlenwasserstoff zu thun, wie denn überhaupt das ganze Verhalten der beiden Oele sehr übereinstimmend ist", — aber ich glaube, die von Schmitt erhaltenen Zahlen lassen sich noch leichter mit der Formel $C_8H_7Br$ in Einklang bringen, als die Zahlen von Stenhouse, (der es ohne Zweifel, wie er auch selbst vermuthet, mit einem bittermandelölhaltigen Product zu thun hatte) mit der Formel $C_8H_7Cl$.

| | Schmitt erhielt: | | | die Formel $C_8H_7Br$ verlangt: |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,78 | — | 51,04 | 52,4 |
| Wasserstoff | 3,99 | — | 4,01 | 3,8 |
| Brom | 48,59 | — | 43,32 | 43,7 |

Wenn man bedenkt, dass das in Rede stehende Oel sehr schwierig verbrennlich ist, d. h. unter Ausscheidung von schwer verbrennlicher Kohle in höherer Temperatur zersetzt wird, so lässt sich das Deficit an Kohlenstoff leicht erklären, Wasserstoff und Brom stimmen ganz gut.

Leider wurde ich an der Fortsetzung meiner Untersuchung unterbrochen, als ich bis zu diesem Punkte gekommen war und konnte dieselbe erst am Anfang der Ferien wieder aufnehmen.

Es erschien mir zunächst wünschenswerth, die Zersetzung der Bibromhomotoluylsäure so genau wie möglich quantitativ zu verfolgen. Ich richtete desshalb meinen Apparat so ein, dass es möglich war wenigstens den grössten Theil der sich allenfalls entwickelnden Kohlensäure aufzufangen und zu bestimmen. Zu dem Ende setzte ich mit der luftdicht an den Kühlapparat angefügten Vorlage ein Gefäss in Verbindung, das ein vorher gekochtes und klarfiltrirtes Gemisch von Chlorbaryum und Ammoniak enthielt und nach aussen durch ein Kalirohr abgesperrt war.

16 grm. Bibromhomotoluylsäure wurde in die Retorte gebracht und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Die Retorte wurde so gestellt, dass nichts von ihrem Inhalt überspritzen konnte und nun Wasserdampf so lange eingeleitet, bis in dem Destillationsrohr keine Spur von Oeltröpfchen mehr bemerkbar war. Das Oel wurde von dem Wasser möglichst genau getrennt und trocken gewogen. Es betrug 2,75 grm., die mit überdestillirte wässrige Flüssigkeit betrug 165 C.C. In dem Kohlensäureabsorptionsgefäss hatte sich eine grosse Menge kohlensaurer Baryt gebildet, der nach 2tägigem Stehen und längerem Erhizen des Gefässes im Wasserbad unter den bekannten Vorsichtsmassregeln auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde er geglüht und gewogen; seine Menge betrug 2,3132 grm. entsprechend 0,52 $CO_2$.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit betrug 280 CC. 10 CC. derselben wurden mit viel Wasser verdünnt, mit Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Nach 24stündigem Kochen wurde der rein gelblichweisse Niederschlag auf ein Filter gebracht und in bekannter Weise weiter behandelt. Seine Menge betrug 0,3381, die Menge des reducirten Silbers 0,002 grm. Daraus berechnet sich BrH 0,1472 grm., also waren in 280 CC. enthalten 4,1216 Bromwasserstoff.

Berechnet man nun für 2,75 des Oeles unter der Annahme, dass es die Zusammensetzung $C_8H_7Br$ besitzt nach der Gleichung:

$$C_9H_8Br_2O_2 = BrH + C_8H_7Br + CO_2$$

die zu erhaltenden Mengen von BrH und $CO_2$ so hat man:

| | | |
|---|---|---|
| 2,75 grm. $C_8H_7Br$ entsprechend: | 0,66 grm. $CO_2$ [1]) | und 1,21 BrH. |
| Erhalten wurden | 0,52 „ $CO_2$ | und 4,1216 „ |
| | — 0,14 | + 2,9116 |

Bedenkt man, dass das wässrige Destillat jedenfalls eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt hatte, (Kalkwasser gab mit der Flüssigkeit noch einen starken Niederschlag, nachdem sie zum Behuf der Trennung von dem Oel vielfach mit neuen Gefässwänden in Berührung bewegt worden war) so kann man sich leicht das Deficit erklären, welches mehr als gedeckt wird, wenn man annimmt, dass das Destillat nur die Hälfte seines Volums absorbirt enthielt. Jedenfalls ist qualitativ sicher gestellt, dass bei der Umsetzung der Bibromhomotoluylsäure unter dem Einfluss siedenden Wassers Kohlensäure als Zersetzungsproduct auftritt. Der Ueberschuss von BrH muss von einer andern Zersetzungsweise herrühren.

Berechnet man die Menge der nach obiger Gleichung zersetzten Bibromhomotoluylsäure, indem man addirt.

| | | |
|---|---|---|
| $C_8H_7Br$ | = 2,75 | (erhaltene Menge) |
| $CO_2$ | = 0,66 | (berechnete Menge) |
| HBr | = 1,21 | (berechnete Menge) |
| so erhält man | 4,62 grm. | |

Subtrahirt man diese von den angewandten 16 grm. (16—4,62) so behält man 11,38 grm. Bibromhomotoluylsäure übrig, welche in anderer Richtung zersetzt wurde. Der oben erhaltene Ueberschuss an BrH entspricht ungefähr der Hälfte des in 11,38 grm. Bibromhomotoluylsäure enthaltenen Broms. Die diesem entsprechende

1) Es ist zwar unter den obwaltenden Bedingungen kaum daran zu denken, dass die bei der Reaction auftretende Kohlensäure wenigstens zum Theil aus einer oxydirenden Wirkung des Broms und Wassers hervorgegangen ist, aber selbst wenn man das annehmen und zugleich dem Oel die Zusammensetzung $C_7H_5Br$ zuschreiben wollte, so müssten 1,48 grm. Kohlensäure für 2,75 grm. des Oels entstanden sein

Menge BrH betrüge 2,99. Der oben gefundene Ueberschuss beträgt 2,9116.

Wenn man berücksichtigt, dass ich die Säure im lufttrocknen Zustand anwandte, so lässt sich vielleicht das Deficit von 0,0784 erklären.

Die bei diesem Versuche erhaltenen Resultate scheinen mir zwar schon hinreichend zu beweisen, dass ein Theil (ungefähr $^2/_7$) der Bibromhomotoluylsäure sich der obigen Gleichung gemäss zerlegt und ein anderer (ungefähr $^5/_7$) die Hälfte seines Broms [1]) als Bromwasserstoff abgiebt, ich werde aber, da ich die Absicht habe, sowohl das Oel, als auch die sich bildenden Säuren in der weiter unten anzugebenden Richtung näher zu untersuchen, denselben quantitativen Versuch noch öfter wiederholen, sobald ich nur wieder grössere Mengen von Bibromhomotoluyläure dargestellt habe.

Trotzdem, dass es mir nach dem Vorhergehenden unzweifelhaft erschien, dass die Zusammensetzung des Oeles durch die Formel $C_8H_7Br$ ausgedrückt ist, so habe ich doch noch eine Analyse von demselben gemacht.

| Angewandte Substanz | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| 0,308 | Kohlenstoff | 52,15 | 52,46 |
| 0,4832 | Wasserstoff | 4,10 | 3,83 |
| | Brom | 43,9 | 43,71 |
| | | | für $C_8H_7Br$. |

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde so ausgeführt, dass das Oel in ein kleines Proberöhrchen, gefüllt wurde in welchem vorher etwas chlorsaures Kali geschmolzen und an den Wänden vertheilt worden war, das Proberöhrchen wurde dann in eine lockere Lage gepulvertes chromsaures Blei herein fallen lassen, so dass es darin feststand, dann wurde ein Asbestpropf darauf gesetzt und die Verbrennungsöhre so geneigt, dass sich das Oel in dem Asbestpropf vertheilte, hierauf wurde wieder etwas gepulvertes chromsaures Blei eingebracht und zuletzt die Röhre mit gekörn-

1) Berechnet man die Hälfte des in 16 grm. Bibromhomotoluylsäue enthaltenen Broms als Bromwasserstoff, so erhält man 4,208, gefunden wurden 4,1216, also kann man auch sagen die Bibromhomotoluylsäure giebt bei der Behandlung mit siedendem Wasser die Hälfte ihres Broms als BrH ab.

tem chromsauren Blei bis zum Kupferpropf angefüllt. Am Schluss der Verbrennung wurde noch Sauerstoff durchgeleitet. Bezüglich der Trocknung des Oels ist noch zu bemerken, dass es schwer hält die letzten Spuren von Wasser daraus zu entfernen. Wenn man das Oel über geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit, selbst an einem ganz dunkelen Ort stehen lässt, so färbt es sich gelbgrün und entwickelt soviel BrH, dass das Gefäss beim Oeffnen Dampf ausgiebt. Ich habe mir so geholfen, dass ich das frische Oel mit dem geschmolzenen Chlorcalcium einige Zeit im Wasserbad erwärmte und dann die gebildete Lauge bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren liess.

Die von mir erhaltenen Zahlen scheinen mir nun keinerlei Zweifel übrig zu lassen, dass dem Oel die Zusammensetzung $C_8H_7Br$ zukommt und dass es wohl nichts anderes ist als Monobromstyrol. Ebenso scheint es mir unzweifelhaft zu sein, dass das Oel von Stenhouse, das auch noch von andern Chemikern erhalten wurde, Monochlorstyrol gewesen ist. —

Wenn man sich nun fragt, in welcher Weise die Zersetzung der zweiten Portion Bibromhomotoluylsäure vor sich gegangen ist, so lassen sich nach ihrer Zusammensetzung, nach der erhaltenen Menge Bromwasserstoff und nach Analogie nur zwei Fälle als möglich annehmen.

1) Es wurde einem Mol. der Säure geradezu 1 Mol. BrH entzogen, so dass die Säure $C_9H_7BrO_2$ (Monobromzimmtsäure) entstanden ist.

2) Es ist an die Stelle von 1 Atom Brom 1 Aeq. OH eingetreten, so dass die Säure $C_9H_9BrO_3$ (Bromhydroxyhomotoluylsäure (oder Brommelilotsäure ?) gebildet wurde.

Freilichwohl lässt sich auch denken, dass diese beiden Fälle neben einander auftreten. Das letztere scheint mir aus verschiedenen Gründen das wahrscheinlichere zu sein.

1) Ich beobachtete, dass sich beim Auskrystallisiren Krystalle von verschiedenen Formen bildeten.

2) Beim Erhitzen der viel Bromwasserstoff enthaltenden Mutterlauge dieser Krystalle (die Temperatur stieg dabei auf 110°) in einer Retorte bildete sich noch eine wenn auch geringe doch

deutlich bemerkbare Menge des Oels, das, wie es mir scheint, herrührt von der Zersetzung von Monobromzimmtsäure [1]) nach folgender Gleichung:

$$C_9H_7BrO_2 = C_8H_7Br + CO_2.$$

3) Bei der Analyse der auskrystallisirten Masse wurde der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden.

Ich habe zwei Producte von verschiedenen Darstellungen analysirt und folgende Resultate erhalten

| Angewandte Substanz | | Gefunden I | | II | Berechnet für $C_9H_9BrO_3$ | | $C_9H_7BrO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I 0,3064 | Kohlenst. | 44,40 | — | 44,9 | 44,08 | — | 47,6 |
| II 0,2763 | Wasserst. | 4,38 | | — | 3,67 | — | 3,08 |
| I 0,4974 | Brom | 33,18 | | — | 32,65 | — | 35,24. |

I war über Schwefelsäure getrocknet, II zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100°. Hierbei war die Masse etwas zusammengebacken. In Bezug auf den zu hohen Wasserstoffgehalt muss bemerkt werden, dass die Krystalle, welche das Hauptproduct bilden, Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Ich habe bei sehr langem Stehen kleinerer Krystalle in ihrer Mutterlauge grössere Krystalle erhalten, (die beiläufig bemerkt dem rhombischen Systeme angehören, ich konnte daran die Combinationen $P . \infty P$. und $\infty \bar{P} \infty$, die letztere Form am stärksten ausgebildet beobachten).

Diese Krystalle wurden nach eintägigem Stehen in einer Glocke über Aetzkalk matt und undurchsichtig, im Wasserbad schmolzen sie nach zwei Minuten, erstarrten dann unter Abgabe von deutlich sichtbaren Mengen von Wasser wieder krystallinisch, während die Temperatur des Wasserbades noch darauf einwirkte.

Kleinere Krystalle, welche zwischen Fliesspapier so lange gepresst waren, bis ihre Auflösung nicht mehr durch salpetersaures

1) Es ist mir sogar nicht unwahrscheinlich, dass die Zersetzung des Theils der Bibromhomotoluylsäure, bei welcher das Oel entsteht, in zwei Stadien verläuft. Zuerst bildet sich durch Verlust von $BrH : C_9H_7BrO_2$ und diese zersetzt sich dann weiter in $C_8H_7Br$ und $CO_2$. Bei den Versuchen, welche ich anstellte, kann leicht eine gewisse Menge der Säure $C_9H_7BrO_2$ der Zersetzung entgangen sein.

Silber gefällt wurde, verloren über Schwefelsäure nach 8tägigem Stehen 7,6 Proc. an Gewicht und schmolzen nicht mehr sogleich auf dem Wasserbad, sondern das Pulver backte nach 2stündigem Erwärmen kaum etwas zusammen. Das sind die Beobachtungen, welche mich zu der Annahme veranlassen, dass die Krystalle Wasser enthalten und da die zweite Portion, welche zur Analyse diente, nach dem Trocknen über Schwefelsäure in dem Wasserbad noch etwas an Gewicht verlor, so vermuthe ich, dass die erste Portion nicht ganz vollkommen trocken gewesen ist, und desshalb zu viel Wasserstoff bei der Analyse ergab.

Trotz dieser noch sehr unvollständigen Resultate scheint doch soviel gewiss zu sein, dass das Hauptproduct der zweiten Zersetzungsweise der Bibromhomotoluylsäure unter dem Einfluss siedenden Wassers eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_9BrO_3$ ist.

Ich will noch einige Eigenschaften der Portionen, welche ich analysirt habe, anführen. Wenn man dieselben mit Wasser schüttelt, so löst sich etwas davon auf; lässt man dann die Flüssigkeit einige Minuten stehen, so ist die Hauptmasse des Gelösten wieder in prachtvoll perlmutterglänzenden Kryställchen auskrystallisirt, aber auch der ungelöst gebliebene Theil ist vollständig in Krystalle umgewandelt, und hat sein Volum bedeutend vermehrt, (ein weiterer Beweis, dass die krystallisirte Substanz Wasser enthält.) Wenn man die Krystalle mit Wasser nur schwach erwärmt, so dass die Flüssigkeit nur einige und 30° warm ist, so schmelzen sie zu einem farblosen Oel, das sich mit grosser Leichtigkeit beim Bewegen auflöst. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit wieder auf die gewöhnliche sinkt, so fällt der grösste Theil wieder in Krystallen aus, die unter dem Mikroskop der Hauptmasse nach die ursprünglichen Formen zeigen. Beim Kochen mit Wasser scheint Zersetzung einzutreten; denn die Lösung liefert eine starke Trübung mit salpetersaurem Silber. Dabei bemerkt man aber auch einen aromatischen Geruch, der dem des bromhaltigen Oels sehr ähnlich ist: 0,4376 grm. der ersten Portion wurden mit chlorfreier kohlensaurer Natronlösung gesättigt und ein Tropfen weiter bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Nachdem diese Flüssigkeit etwa 12 Stunden gekocht worden war, zeigte sie trüb-

dem, dass sich eine grosse Menge Bromnatrium gebildet hatte, noch alkalische Reaction. Während des Kochens entwickelte sich beständig ein aromatischer Geruch; als ich die Operation unterbrach, weil bei dem Kochen, das zuletzt unter Stossen und Absetzen eines in Wasser unlöslichen Körpers am Boden stattfand, ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert worden war, wurden auf Zusatz einer Säure zu der eingedampften Masse nur wenige Flocken eines gelblichen harzartigen Körpers ausgefällt, der ebenfalls einen aromatischen Geruch zeigte. Ich kann mir diese Erscheinungen für jetzt nicht anders erklären, als indem ich annehme, dass sich die Säure $C_9H_9BrO_3$ zersetzt hat in BrH, Wasser und einen nicht sauren Körper von der Zusammensetzung des Cumarins, der sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die angenommene Zersetzungsweise liesse sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$C_9H_9BrO_3 = HBr + H_2O + C_9H_6O_2.$$

Ich muss übrigens bemerken, dass der beobachtete aromatische Geruch von dem des Cumarins verschieden ist. (Wenn ich bei der quantitativen Verfolgung der Zersetzung der Bibromhomotoluylsäure eine grössere Menge von BrH gefunden hätte, so würde ich vermuthen, dass gerade ein solcher Körper der Säure beigemischt wäre, zumal da beim Kochen der Säure mit Wasser immer etwas BrH gebildet und ein aromatischer Geruch entwickelt wird.)

Ich muss noch Eins hinzufügen; Die Brombestimmung in der Säure habe ich mit Natriumamalgam ausgeführt. Als ich nun das silber- und salpetersäurehaltige Filtrat mit kohlensaurem Natron sättigte, schied sich metallisches Silber schon in der Kälte aus, nachdem die Flüssigkeit filtrirt und vollkommen klar war, sollte sie auf dem Wasserbade an einem ganz dunkelen Orte eingedampft werden. Als sie kaum erhitzt war, setzte sich auf der ganzen von der Flüssigkeit bedeckten Schalenwand ein Silberspiegel an, ausserdem bedeckte sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Haut von metallischem Silber.

Die bisher beobachteten Erscheinungen sind schon interessant genug, um zu einem genaueren Studium derselben anzueifern; denn es liegt darin die Quelle einer Reihe von Verbindungen verborgen,

welche identisch oder isomer sind mit schon bekannten oder mit solchen, welche man aus schon bekannten nach üblichen Methoden wird darzustellen im Stande sein.

Ich erinnere nur an die nahe Beziehung in der Zusammensetzung der Säure $C_9H_9BrO_3$ und der kürzlich von Zwenger und Bodenbender [1]) in dem Steinklee entdeckten Melilotsäure $C_9H_{10}O_3$. Denkt man sich aus der bromhaltigen Säure HBr weg, so hat man die Zusammensetzung der Cumarsäure. Führt man der Cumarsäure HBr zu, so hat man eine Säure von der Zusammensetzung der in Rede stehenden gebromten Säure. Existirt wirklich die Säure $C_9H_7BrO_2$ d. h. entsteht dieselbe als Zersetzungsproduct aus der Bibromhomotoluylsäure oder lässt sie sich nach der Methode von Peligot aus zimmtsaurem Silber mit nicht überschüssigem Brom darstellen, so ist dieselbe gleich zusammengesetzt mit einem Product, das jedenfalls aus Cumarin- und Bromwasserstoff wird zusammengesetzt werden können. Ist es andrerseits möglich, der Monobromzimmtsäure BrH zu entziehen, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung des Cumarins. Aehnlicher Beziehungen giebt es noch eine ganze Reihe, deren Studium ich mir zur Aufgabe mache, aber es sind noch andere Verhältnisse, welche mich zu einer näheren Untersuchung der chemischen Metamorphosen der Zimmtsäure selbst sowie ihres Alkohols und Aldehyds anspornen. Man bezeichnet gewöhnlich die Zimmtsäure als den Repräsentanten der Oelsäurereihe unter den aromatischen Verbindungen. Man könnte sie als direct isolog der Angelikasäure betrachten. Es dünkt mir nun sehr wahrscheinlich, dass die Oelsäuren sammt ihren Alkoholen und Aldehyden in nächster Beziehung stehen zu den Säuren, welche Kolbe [2]) als Isofettsäuren bezeichnet hat resp. zu entsprechenden Ketonen und Ketonalkoholen beziehungsweise zu mehratomigen Alkoholen. Ich vermuthe z. B., dass man durch Zufuhr von Wasserstoff zu den Oelsäuren nicht die wahren Fettsäuren, sondern die Isofettsäuren bekommt und dass sich etwas Analoges bei der Zimmtsäure wiederholt. Ich bin desshalb

1) Ann. Chem. Pharm. CXXVI. 257.

2) Diese Zeitschr. VII. 32.

auch der Ansicht, dass die Homotoluylsäure nicht der Benzoesäure congruent homolog ist, sondern auch hier eine Jsosäure bildet, die wahrscheinlich mit einer der beiden Toluylsäuren (mit welcher, lässt sich für jetzt nicht genau bestimmen, am wahrscheinlichsten mit der αToluylsäure von Strecker) homolog ist. Ich hoffe demnächst einige thatsächliche Mittheilungen über diese Fragen sowohl in der aromatischen, als auch in der Fett-Oelsäurereihe, (Butter- und Crotonsäure) machen zu können.

Was das bromhaltige Oel aus der Zimmtsäure anlangt, so werde ich versuchen dasselbe aus Styrolbromür ($C_8H_8Br_2$) darzustellen. Es wird übereinstimmen mit dem Körper, welchen Gerhardt und Cahours [1]) daraus schon erhielten, aber nicht näher untersuchten. Ich werde sehen, ob es nicht einen Alkohol von der Zusammensetzung $C_8H_8O$ [2]) bildet und ob es sich nicht zur Erzeugung eines Glycerins oder doch Glycerids eignet. Vorläufig habe ich gefunden, dass es sich unter Erhitzung mit Brom zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung vereinigt, die in auffallender Weise den Geruch des Wachholderbeeröls zeigt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_8H_7Br_3$ besitzt. Vielleicht lässt sich aus dem Oel noch ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_8H_6$ erhalten.

Es bleibt mir nun noch übrig, ein Referat über die oben citirte Abhandlung von *Adolf Schmitt*

**Ueber die Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure**

zu geben. S. hat durch Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure dieselbe Verbindung bekommen, welche ich vorläufig Bibromhomotoluylsäure genannt habe. Er giebt dieser Säure den Namen „*Bibromcumoylsäure*“ und nennt die von mir vorläufig Homotoluylsäure genannte Säure, welche er aus dem Bromadditionsproduct der Zimmtsäure durch nascenten Wasserstoff erhalten hat „*Cumoylsäure.*“

1) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 98.

2) Bei einem Versuch, bei welchem ich es mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung bei 100° bis 130° mehrere Tage in zugeschmolzenem Rohr erhitzte, war der grösste Theil unverändert geblieben.

Er sagt in Betreff dieser Benennung auf S. 381 a. a. O.:

„Diese Formel ($C_{18}H_{10}O_4$) entspricht aber der Zusammensetzung der bis jetzt noch fehlenden Säure zwischen der Toluyl- und Cuminylsäure in der Benzoylreihe und es ist somit die gefundene Säure entweder die in Rede stehende selbst, oder eine mit dieser isomere. Es dürfte desshalb vielleicht für dieselbe der Name Cumoylsäure vorzuschlagen sein, da der dieser Säure entsprechende Kohlenwasserstoff den Namen Comol führt etc." Es ist leicht zu sehen, dass diese Bezeichnung nicht besonders glücklich gewählt ist, da wir in der Cuminsäure schon die Säure besitzen, welcher der Kohlenwasserstoff Cumol in derselben Weise entspricht wie der Benzoësäure das Benzol, der Toluylsäure das Toluol. Der hier in Betracht kommende Kohlenwasserstoff wäre das Xylol und man hätte demgemäss die Säure $C_9H_{10}O_2$ richtiger Xyloylsäure als Cumoylsäure nennen können. Ich habe vorläufig, ehe man die Natur dieser Säure näher kennt, sie mit dem mehr unbestimmten Namen Homotoluylsäure, zu belegen vorgezogen. S. giebt von der Bibromcumoylsäure, welche er durch Umkrystallisiren aus erwärmtem Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, rein dargestellt hat, folgende Eigenschaften an:

Ihre alkoholische Lösung reagirt stark sauer, in Aether ist sie leicht löslich, Geschmack bitter und zusammenziehend. Auf Platinblech erhitzt schmilzt sie anfangs zu einer bräunlichen Flüssigkeit unter Verbreitung eines Geruchs, der an den des Oels erinnert. Im Probirrohr vorsichtig erhitzt schmilzt sie unter Entwicklung von Bromdämpfen zu einer gelblich braunen Flüssigkeit, stärkeres Erhitzen bewirkt Bromwasserstoffentwicklung in reichlicher Menge. An den kälteren Theilen der Röhre schlagen sich dunkelgefärbe Tropfen nieder, die später harzartig erstarren. Von concentrirter Salpetersäure wird sie beim Erhitzen zersetzt.

S. hat ferner das Barytsalz und Natronsalz dargestellt und beide wasserfrei gefunden, das erstere zersetzt sich schon bei 100° während das letztere diese Temperatur verträgt. Er hat beobachtet, dass die Bibromcumoylsäure durch Wasser beim Sieden zersetzt wird, aber er ist nicht zur Klarheit über die Zersetzungsweise gekommen. Die in dem Retortenrückstand bleibende Säure

hat er zu reinigen versucht, aber er bemerkt, dass dieselbe wie es schien, bei jedesmaliger Auflösung eine geringe Zersetzung secundärer (?) Art erleide. Er vermuthet nach seinen Analysen, dass die betreffende Säure die Zusammensetzung $C_{18}H_9BrO_6$, oder eine mit dieser ähnliche besitze. Wie weit er über die Zusammensetzung des Oels ins Klare gekommen ist, habe ich bereits oben angeführt.

Aus der Bibromcumoylsäure hat S. wie schon oben angegeben die Säure $C_9H_{10}O_2$ bekommen, indem er erstere mit Natriumamalgam behandelte. Aus der erhaltenen Lösung bekam er die letztere durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction. Er sagt darüber folgendes:

„Die Flüssigkeit trübt sich dabei milchig und scheidet nach längerem Stehen eine zusammenhängende Masse von krystallinischem Gefüge aus *nebst einer geringen Menge sehr schöner grosser glänzender vierseitiger Nadeln die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen.* Da diese beiden Substanzen ein verschiedenes Verhalten gegen Wasser zeigen, so kann man sie leicht trennen und die Säure in reinem Zustand erhalten."

„Erwärmt man nämlich die ganze Masse mit Wasser, so bleibt die Säure, da sie in Wasser unlöslich ist, als eine ölartige Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten erstarrt, während die nadelförmigen Krystalle sich in Wasser lösen. Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der weingeistigen Lösung im luftleeren Raume erhält man die Säure in reinem Zustand *als lange Nadeln, welche dieselbe Form besitzen, wie die vorher angegebenen.*"

Weiter unten S. 331 sagt er: „Ueber das zweite Product, welches bei der Bildung der Cumoylsäure auftritt und als in Wasser löslich angegeben wurde, kann ich noch keine bestimmten Mittheilungen machen, besonders da es wegen des Mangels an Material nur in sehr geringer Menge erhalten wurde. Es scheint übrigens sowohl der Zusammensetzung als den Eigenschaften nach ein der Cumoylsäure sehr ähnlicher Körper zu sein. Es ist wie diese eine Säure, leicht schmelzbar und zeigt auf Platinblech erhitzt dasselbe Verhalten."

Dieses vermeintliche zweite Product ist in der That nichts anderes als das erste d. h. es ist die sog. Cumoylsäure, die die Eigenschaft hat, bei der Ausscheidung durch eine Säure aus einem ihrer Salze zum Theil ein Oel zu bilden, das nach kürzerer oder längerer Zeit krystallinisch erstarrt, zum Theil in Lösung zu gehen und mit dem Erstarren des Oeles in langen Nadeln zu krystallisiren. Die Erscheinung der raschen Auflösung beim Erwärmen mit Wasser beruht theilweise darauf, dass die Krystalle zuerst schmelzen und sich dann bei weiterer Erwärmung erst wieder lösen.

Ich wiederhole hier die Bemerkung, welche ich schon im Bd. VI. S. 309 gemacht habe, dass die von Schmitt auf die eben angegebene Weise gewonnene Säure (Cumoylsäure) dieselbe ist, welche ich durch nascenten Wasserstoff aus Zimmtsäure direct als Homotoluylsäure dargestellt habe. Ich werde in kürzester Zeit weitere Mittheilungen über diese Säure machen, besonders über die Zersetzungsproducte durch Erhitzen einerseits mit Kalk, andererseits mit Kalihydrat sowie durch Behandeln mit Oxydationsmitteln. Gleichzeitig bin ich beschäftigt mit dem Studium des Zimmtalkohols und Aldehyds bezüglich ihrer Umwandlungsproducte durch nascenten Wasserstoff, durch Brom (sowohl als Dampf, als auch in flüssiger Form in Berührung mit Wasser) und durch Oxydationsmittel verschiedener Art.

## *C. Friedel un J. R. Krafts.* Ueber die Wirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether.

Bull. soc. chim. Par. [2.] II. 100.

In ihrer früheren Mittheilung [1]) über diesen Gegenstand haben die Verff. angezeigt, dass bei dem Erwärmen eines Gemisches von Aethyljodür und Amylalkohol wahrscheinlich unter anderen Producten auch Aethyl-amyläther erhalten werde. Die Bildung dieses Körpers schien den Verff. ein gewisses theoretisches Interesse darzubieten, dass sie es für der Mühe werth erachteten,

1) Diese Zeitschr. VI 688 und VII. 92.

ihn unter den anderen zahlreichen Substanzen, welche aus dieser complicirten Reaction hervorgehen aufzusuchen.

Sie sammelten bei der Destillation die zwischen 100°/120° übergehende Portion besonders. Sie enthielt viel Jodüre, sie wurde desshalb in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr mit Natrium behandelt, bis dasselbe nicht mehr einwirkte. Dann wurde fractionirt und nach 2 bis 3 Operationen eine gewisse Menge einer klaren Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruch erhalten, welche zwischen 110°/113° siedete.

Dieselbe lieferte bei der *Analyse:*

| Von 0,237 Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| | gefunden | 72,55 | 14,22 |
| | berechnet | 72,41 | 13,79 |

Für die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$$

Dieselbe Operation wurde mit dem Product vorgenommen, welches aus der Reaction von gewöhnlichem Alkohol auf Amyljodür erhalten worden war.

Die Analyse ergab:

| Von 0,186 Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| | gefunden | 73,53 | 14,30 |
| | berechnet | 72,41 | 13,79 |

für die Formel $C_7H_{16}O$.

Der Ueberschuss an Kohlenstoff erkläre sich leicht durch die Gegenwart einer grossen Menge von Amyljodür in der Mischung, welches bei der Behandlung mit Natrium zur Bildung von Amyl Veranlassung gegeben hat, und nur Spuren dieses Kohlenwasserstoffs musste den Kohlenstoff bei der Analyse bemerklich erhöhen.

Die Verff. bemerken, dass man ihrer Reinigungsmethode den Vorwurf machen könne, der gemischte Aether habe seine Entstehung genommen von der Wirkung des Jodürs auf Natriumalkoholat, wie bei der Reaction von Wlliamson.

Um diesen Vorwurf zu beseitigen haben sie für die übrigen Operationen folgenden Gang eingeschlagen:

Nachdem sie die kleine Menge Wasser, welche sich immer auf der Oberfläche des Gemisches abgeschieden findet, abgehoben hatten,

so behandelten sie dieses mit 2 bis 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, indem sie Sorge trugen, dass eine zu bedeutende Erhitzung vermieden wurde. Die Jodüre schieden sich als unlöslich in Schwefelsäure auf der Oberfläche ab. Sie wurden abgehoben und noch einmal mit Schwefelsäure abgespült. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, der gemischte Aether schied sich an der Oberfläche aus, während der Amylalkohol in der Flüssigkeit gelöst blieb.

Beim Destilliren der öligen Schicht, nachdem sie mit kohlensaurem Kali gewaschen und nachher getrocknet war, fanden die Verff. eine grosse Menge des gemischten Aethers, der aber noch Spuren von Aethyljodür und Amylalkohol zurück hielt, die man mit Natrium zersetzen könne.

Es bilde sich also bei der Wirkung des Aethyljodürs auf Amylalkohol gleichwie bei der von Amyljodür auf Aethylalkohol Aethylamyloxyd.

Die Verff. haben bei dieser Reaction die Bildung von Jodwasserstoff und von Wasser nachgewiesen. Diese Beobachtung machte ihnen die Richtigkeit ihrer früher gegebenen Erklärung, dass sich nämlich die Alkoholradicale gegen einander austauschen können etwas zweifelhaft.

Das Amyljodür, dessen Gegenwart die Verff. nachgewiesen haben, rühre sicher zum Theil, wenn nicht vollständig von der Einwirkung der in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure auf den Amylalkohol her. Es erschien ihnen wissenswerth, ob die Reaction eines Alkohols auf den Aether einer organischen Säure in ähnlicher Weise erklärt werden könne und zu dem Ende müsste nachgewiesen werden, ob Wasser und Säure bei dieser Reaction in Freiheit gesetzt würde.

Sie erhitzten während 40 Stunden ein Gemisch von über Natrium destillirtem Weingeist mit neutralem und trockenem essigsauren Amyläther[1]) bei 240° und constatirten, dass die Mischung

---

1) Der essigsaure Amyläther siedete zwischen 136°/138°. Die Verf. ff. bemerken, dass der von Gerhardt angegebene Siedepunkt 125° sehr weit davon entfernt liege. Sie haben ihr Product analysirt und statt 64,62 C: 64,51

vollkommen neutral geblieben war. Beim Fractioniren konnten sie eine Portion zwischen 75°/90° sammeln, sie wurde mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann wieder fractionirt. Zwischen 74°/76° ging eine beträchtliche Menge Product über, das den Geruch des Essigäthyläthers besass und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

| Von 0,204 | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 53,81 | 9,50 |
| berechnet | 54,54 | 9,09 |

für die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Sie erhitzten ferner Benzoësäureäthyläther von 209°/210° Siedepunkt während 60 Stunden bei einer Temperatur, die zwischen 210° und 240° schwankte mit Amylalkokol. Die Flüssigkeit war auch hier vollkommen neutral geblieben. Nach 3 bis 4 Fractionirungen wurde das Product 251°/253° analysirt.

| Von 0,2375 | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 74,47 | 8,25 |
| berechnet | 75,00 | 8,33 |

für die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O.$$

In beiden Fällen war weder freie Säure noch Wasser gebildet worden. Das veranlasste die Verff. zu der Annahme, dass für die Aether der organischen Säuren directe Substitution eines Alkoholradicals für ein anderes stattfinde.

Auch das folgende Experiment führe zu dem nämlichen Schluss:

Aequivalente Mengen von essigsaurem Amyläther und benzoesaurem Aethyläther wurden während 60 Stunden bei 200°/240 erhitzt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Bildung von benzoesaurem Amyläther stattgefunden hatte, aber die Menge war so

---

statt 10,78 H 11,06 gefunden. Nachdem sie zweimal Amylalkohol mit einem grossen Ueberschuss von Eisessig auf 200° erhitzt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gereinigt und getrocknet hatten, erhielten sie einProduct, das bei 138° zu sieden begann. H. Kopp gab den Siedepunkt des essigsauren Amyls bei 133° an.

gering, dass die Trennung sehr erschwert wurde. Die Mischung wurde zum zweiten Mal in ein Rohr eingeschmolzen, und nachdem die Temperatur von 300° während einiger Stunden darauf eingewirkt hatte, so erhielt man eine gegen 74° siedende Flüssigkeit und eine andere von dem Siedepunkt 250° sowie verschiedene dazwischen siedende.

Obgleich die für beide Aether gefundenen analytischen Resultate nicht ganz mit den berechneten übereinstimmten, so genügten sie doch den Verff., zu zeigen, dass die Bildung der beiden Aether stattgefunden hatte.

Da die Verff. aus ihren angeführten Experimenten zu dem Schlusse sich berechtigt erachteten, dass bei den vorgenommenen Reactionen ein Alkoholradical gegen ein anderes ausgetauscht werde, so stellten sie sich noch die Frage, ob wohl auch zwei Alkyloxyde in analoger Weise aufeinander wirken möchten.

Sie erhitzten zu dem Ende gleiche Gewichte Aethyloxyd und Amyloxyd während 75 Stunden bei 200° 250°. Nach 2 oder 3 Fractionirungen trennten sie in ein Product das zwischen 35° und 40° und ein anderes, dass zwischen 168° und 173° siedete und bei zwischenliegenden Temperaturen gingen nur einige Tropfen über. Sie meinen, wenn hier reciproke Zersetzung stattfinde, so geschehe es vielleicht bei noch höheren Temperaturen, dieses Resultat dürte nicht überraschen, wegen der grossen Stabilität der Alkyloxyde.

---

## *Hugo Schiff.* Ueber einige Phenylverbindungen der Aldehyde.

Compt. rend. LIX. 35.

Verf. erhielt durch Einwirkung von Anilin auf Aethylaldehyd folgende zwei Verbindungen:

$$N_2\begin{cases} C_2H_4 \\ 2(C_6H_5) \\ H_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad N_2\begin{cases} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ 2(C_6H_5) \end{cases}$$

Aethylidendiphenamin Diäthylidendiphenamin.

Die andern Aldehyde gaben nur eine einzige Verbindung ohne basische Eigenschaften und entsprechend dem Diäthylidendiphenamin.

Ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Anilin und Valeraldehyd erhitzt sich und giebt, während sich Wasser ausscheidet, eine consistente Masse. Diese wird mit verdünnter Essigsäure behandelt, um überschüssiges Anilin zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Der feste Rückstand von gelblicher Farbe und bitterem Geschmack ist

Diamylideniphenamin $N_2\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_5H_{10}\\ 2(C_6H_5)\end{matrix}\right.$ nach der Gleichung:

$$2C_6H_7N + 2C_5H_{10}O = 2(H_2O) + C_{22}H_{30}N_2.$$

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Aether und Alkohol; sie verbindet sich nicht mit Säuren, die alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag. Das Amid verbindet sich direct mit Jod- oder Bromwasserstoffäther.

Die Wirkung des Oenanthaldehyds auf Anilin ist der des Valeraldehyds vollständig analog.

Das Dioenanthylidendipenamin $N_2\left\{\begin{matrix}C_7H_{14}\\ C_7H_{14}\\ 2(C_6H_5)\end{matrix}\right.$ auf dieselbe Weise wie obige Verbindung gereinigt verhält sich wie diese, und hat beinahe dieselben physikalischen Eigenschaften.

Wenn man das Amin mit Amyljodür in verschlossenen Röhren erhitzt, vereinigt es sich damit; das Product der Reaction wird mit Wasser destillirt, um es von überschüssigem Amyljodür zu befreien, und dann bei 100° getrocknet. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit von der Consistenz des Terpentins, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und Alkohol.

Die Formel ist

$$C_{31}H_{49}N_2J = C_{26}H_{38}N_2, C_5H_{11}J.$$

Die Verbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Reaction des Benzylaldehyds auf Anilin beginnt bei gewöhnlicher Temperatur; um sie vollständig zu machen, erhitzt man mehrere Stunden auf circa 120°. Das syrupartige Product wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann Wasser behandelt, fest. Die alkoholische Lösung giebt bei freiwilliger Verdunstung eine undeutlich krystallinische Masse, die besteht aus

Ditoluendiphenamid $N_2\begin{cases}C_7H_6\\C_7H_6\\2(C_6H_5)\end{cases}$ Diese Verbindung wurde schon von Laurent beobachtet, sie löst sich nicht in Säuren. Concentrirte Säure verwandelt sie in eine harzartige Masse; wenn man Wasser hinzubringt, wird durch den Geruch nach Bittermandelessenz eine theilweise Zersetzung angezeigt.

Das Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$, bei 180° mit Anilin in verschlossenen Röhren zusammen gebracht, zersetzt sich und bildet eine Verbindung, die, wie es scheint, mit der vorhergehenden identisch ist. Die Cumin- und Cinnamylverbindungen werden dargestellt und verhalten sich wie die Benzoylverbindungen.

Es ist sehr merkwürdig, dass bei diesen Verbindungen die Consistenz mit zunehmendem Molekulargewicht geringer wird. Während der Benzylaldehyd eine feste Verbindung bildet, ist die Cinnamylverbindung harzig und die Cuminverbindung ölförmig. Dieselbe Erscheinung zeigt sich in der andern Reihe. Der Aethylaldehyd bildet zwei Verbindungen mit 14 und mit 16 Atomen Kohlenstoff, die erste ist fest, die zweite syrupartig; die Valerylverbindung mit 22 Atomen Kohlenstoff ist viel weniger consistent und die des Oenanthyls mit 26 Atomen ist noch viel flüssiger. Trotzdem kann das letztere bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Wir haben schon bemerkt, dass das Anilin dazu dienen kann, die Aldehydeigenschaft eines Körpers nachzuweisen. Nach dem Verhalten gegen Anilin, wie auch nach andern Beobachtungen wäre das Rautenöl kein Aldehyd.

Der Campher, nach Berthelot ein Aldehyd wirkt bei 200° noch nicht auf Anilin er löst sich leicht in grosser Menge darin auf, aber verdünnte Säuren, die die Basis sättigen, scheiden ihn unverändert ab.

Auch vereinigt sich der Campher nicht mit zweifach schwefligsauren Alkalien.

Man weiss, dass diese letzteren Verbindungen von Bertagnini zu Pisa untersucht, nach Limpricht sich auch mit den Ketonen bilden. Wir brachten Anilin mit mehreren Ketonen zu-

sammen, bemerkten aber keine Wasserausscheidung, wie sie allein bei den Aldehyden momentan erfolgt.

Wir bemerken noch, dass ein Theil unserer Versuche mit denselben Vorrichtungen angestellt wurden, die vor acht Jahren Bertagnini angewendet hat.

---

## Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf organische Polycyanide.

Vorläufige Mittheilung.

Von *Thomas Fairley.*

(Eingesandt am 10. Sept. 1864).

Mendius [1]) hat gezeigt, dass das Cyanid eines einatomigen Alkoholradicals fähig ist, 4 Atome Wasserstoff aufzunehmen und so in das Monamin des nächst höheren Alkoholradicals überzugehen.

Es ist bekannt, dass diese Cyanide auch die Nitrile der Säuren von gleich viel Kohlenstoffatomen sind und durch die Einwirkung starker Alkalien und Säuren in dieselben übergeführt werden können

Auf der andern Seite hat Maxwell Simpson [2]) bewiesen, dass die Cyanide der 2-atomigen (Glycol-) Radicale die Nitrile der entsprechenden 2-atomigen Säuren sind und durch Einwirkung kaustischer Alkalien in diese verwandelt werden können.

Es schien mir wichtig, auszumitteln, ob die Aehnlichkeit im Verhalten gegen Wasser, von beziehungsweise Mono- und Polycyaniden sich auch in den Reactionen dieser Körper auf nascirenden Wasserstoff wieder finde.

Der erste Versuch wurde mit Cyan (Oxalonitril) gemacht. Da nach Mendius:

$$HNC + H_4 = NH_2CH_3 = CH_5N$$

so sollte man erwarten, dass bei der Einwirkung von nascirendem

1) Diese Zeischr. V. 140. D. Red

2) ibid IV. 14. D. Red.

Wasserstoff und Cyan aufeinander, der folgende Process vor sich gehen werde:

$$N_2C_2 + H_8 = N_2H_4 . C_2H_4 = C_2H_8N_2.$$

Die Verbindung $C_2N_2H_8$ sollte, der Analogie mit der Mendius'schen Reaction nach, mit der von Cloëz [1]) und von Natanson [2]) als „Acetylin", von Hofmann [3]) unter dem richtigeren Namen Aethylendiamin beschriebenen Basis identisch sein.

Cyangas wurde durch eine Reihe von 5 Woulfeschen Flaschen geleitet, welche Zinn und verdünnte Salzsäure enthielten. Das Cyan wurde fast völlig absorbirt; wenigstens war am Ableitungsrohr der letzten Flasche der Geruch dieses Gases kaum bemerkbar. Die Flaschen wurden mehrere Tage bei Seite gestellt, bis aller Cyangeruch verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde jetzt vermittelst Schwefelwasserstoffs vom Zinn befreit und eingedampft. Es wurde ein bedeutender Rückstand erhalten, von welchem indess, durch einen Zufall, der grösste Theil verloren ging. Aus dem Reste wurde durch Lösen in Wasser und Vermischen mit Platinchlorid ein sich langsam bildender krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in heissem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol löste. 0,4687 grm. dieses Platinsalzes gaben 0,1957 metallisches Platin, woraus sich 41,77 Proc. Platin berechnen; die Formel $C_2H_{10}N_2Pt_2Cl_6$ verlangt 41,79 Proc.

Da noch ein kleiner Theil des salzsauren Salzes übrig war, so wurde versucht, aus diesem durch Destillation mit Aetznatron die Basis abzuscheiden. Es wurde ein stark alkalisches Destillat erhalten, von dem selbst der flüssigste Theil nicht unter 100° C. zu kochen schien. Eine genaue Bestimmung des Siedepunkts konnte wegen Mangels an Material nicht vorgenommen werden; indessen ist doch jedenfalls soviel bewiesen, dass die vorliegende Basis kein Methylamin war, da dieses schon weit unter 100° aus seiner

1) Jahresber. 1853. 468 und 1859 384. D. Red.

2) Jahresber. 1854 485. D. Red.

3) ibid. 1858 343 und 1859 384. D Red.

wässrigen Lösung entweicht. Das Platinsalz des Methylamins hat fast genau denselben Gehalt an Metall wie das des Aethylendiamins.

Aethylencyanid, dargestellt nach Simpson's Methode wurde ebenfalls mit nascirendem Wasserstoff behandelt, in der Erwartung, eine mit Butylendiamin identische oder wenigstens isomere Basis zu erhalten, gemäss der Gleichung:

$$N_2C_2C_2H_4 + H_8 = N_2H_4C_4H_8 = C_4H_{12}N_2.$$

Das Hydrochlorat, welches ich erhielt, war sehr löslich in Wasser und etwas zerfliesslich. Die Lösung desselben in heissem Alkohol setzte beim Erkalten kleine glänzende Krystalle ab, beim Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes schieden sich nach und nach kleine glänzende Krystalle eines Platindoppelsalzes ab. Dieses gab beim Glühen 39,43 Proc. Metall; die Formel $C_4H_{14}N_2Pt_2Cl_6$ verlangt 39,45 Proc.

Bei der Destillation des Hydrochlorats mit Natronlauge wurde eine alkalische Flüssigkeit erhalten, welche erst bei 140° C. zu kochen anfing.

---

Ich beabsichtige, diese Basen und ihre Salze genauer zu untersuchen, um weitere Beweise dafür beizubringen, dass sie wirklich der Reihe der Diamine angehören. Ich will auch versuchen, nachzuweisen, dass sich Mendius' Reaction mit den meisten organischen Cyanverbindungen ausführen lässt, d. h. dass für je 1 Atom des in solchen Verbindungen enthaltenen Cyans 4 Atom Wasserstoff zugefügt werden können.

Kolbe [1]) und auch Hugo Müller [2]) hat gezeigt, dass Cyanessigsäure, durch Einwirkung auf die Elemente des Wassers, in Malonsäure übergeführt werden kann. Hugo Müller bemerkt, dass beim Uebergang der zweiatomigen Cyanide in die entsprechenden Säuren wahrscheinlich ein Zwischenproduct gebildet werde, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

---

1) Diese Zeitschr. VII. 117. D. Red.
2) ibid VII. 146. D. Red.

Aethylencyanid — $C_2H_4 . N_2C_2 = C_4H_4N_2$
Cyanproprionsäure — $C_2H_4(NC)COHO = C_4H_5NO_2$
Bernsteinsäure — $C_2H_4COCOHOHO = C_4H_6O_4$.

Man darf wohl hinzufügen, dass für jedes, n Atome Cy enthaltende organische Polycyanid, n — 1 solcher Zwischenglieder existiren.

Diess führt auf die Vermuthung, dass auch die Vereinigung der Polycyanide mit Wasserstoff stufenweise vor sich gehe.

Z. B.

Aethylencyanid $C_2N_2 . C_2H_4 = C_4H_4N_2$
Cyanpropylamin $C_3H_7 . NC\ NH = C_4H_8N_2$
Butylendiamin $C_4H_8 . H_4N_2 = C_4H_{12}N_2$.

Aus Cyanoform (dessen Darstellung aus Chloroform mir nach Maxwell Simpson's Process glaube ich, gelungen ist) sollte die folgende Reihe darzustellen sein:

Cyanoform $C_3N_3 . CH''' = C_4HN_3$
Dicyanäthylamin $C_2H_5(NC)_2N = C_4H_5N_3$
Cyanpropylen-Diamin $C_3H_6(NC)H_3N_2 = C_4H_9N_3$
. . . . . . . . . $C_4H_7H_6N_3 = C_4H_{13}N_3$.

Die letztere Verbindung wäre ein primäres Triamin; das demselben entsprechende Hydrat ist das bis jetzt hypothetische Butylglycerin.

Endlich könnte man die beiden Processe (Einwirkung eines Cyanids auf beziehungsweise Wasser und Wasserstoff) in mancherlei Weise mit einander combiniren und eine grosse Zahl neuer Verbindungen hervorbringen. So würde vielleicht Cyanessigsäure in der folgenden Weise auf nascirenden Wasserstoff wirken:

$$C_2H_2NC . HO_2 + H_4 = C_3H_7NO_2$$

und Alanin oder Sarkosin oder einen mit diesen isomeren Körper hervorbringen.

Andererseits könnte man auch durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf Cyanäthylamin eine Substanz von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_2$ hervorbringen:

$$C_2H_5 . NC . HN + 2H_2O = C_3H_7NO_2 + NH_3$$

und es wäre zu untersuchen, ob dieser Körper identisch oder nur isomer wäre mit dem aus Cyanessigsäure erhaltenen.

Universitäts-Laboratorium in Edinburg den 6. Sept. 1864

C. A. *Michaelson*. **Ueber Butyl- und Propylaldehyd.**
Bull. soc. chim. Paris [2] II. 123.

Verf. erwartete nach dem Vorgang von Piria [1]) und von Limpricht [2]), dass er durch Erhitzen eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Kalk Butylaldehyd erhalten würde. Sein Versuch hat neben diesem auch noch Propylaldehyd geliefert.

*Ausführung.* Eine Mischung aus gleichen Aequivalenten der genannten Salze wurde in Wasser gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft, um eine intimere Berührung der beiden Salze zu bewerkstelligen.

Von dieser Mischung wurden jedesmal 80 grm. in einer kleinen Retorte, die mit Kühler verbunden war, erhitzt.

Schon bei ziemlich niedriger Temperatur ging eine Flüssigkeit über. Als die Temperatur sehr langsam bis zur Rothgluth gesteigert worden war, hörte die Destillation auf. Während der Operation entwickelte sich sehr viel Gas. Das Product wurde mit Bleioxyd behandelt, um die Säure wegzunehmen, und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Das Sieden begann bei 62° und zwei Drittel blieben noch bei 90° in dem Kolben zurück.

*Propylaldehyd.* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}$. Die zwischen 62/70° übergegangene Flüssigkeit wurde wiederholt destillirt. Man isolirte so nach mehrmaligem Behandeln mit Bleioxyd und Chlorcalcium eine Flüssigkeit, welche zwischen 54/63° destillirte und bei der *Analyse* folgende Zahlen gab:

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| 0,2284 | gefunden | 62,34 | 10,68 |
| | berechnet | 62,07 | 10,37 |

für die Formel $C_3H_6O$.

Die nach Gay-Lussac ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab 2,03 während die Berechnung 2,01 verlangt.

Um diesen Körper als mit Propylaldehyd identisch und von Aceton verschieden zu erkennen, hat ihn Verf. mit frisch gefäll-

---

1) Ann. Chem Pharm. C, 104. D. Red.

2) ibid. XCVII, 368. D. Red.

tem feuchten Silberoxyd in ein Rohr eingeschmolzen: „Die Mischung erwärmte sich ein wenig und die Wände des Rohrs bedeckten sich mit einem Silberspiegel.“ Nachdem das Rohr einige Stunden im Wasserbad erhitzt worden war, nahm Verf. den Inhalt in siedendem Wasser auf, filtrirte und dampfte zur Trockne ein. Eine Silberbestimmung in dem erhaltenen Salze ergab von 0,2271 grm. Salz 59,48 Proc. Ag. Das propionsaure Silber verlangt 59,66 Proc. Ag.

Der Propylaldehyd ist löslich in Wasser und nimmt beim Stehen an der Luft rasch eine saure Reaction an. Spec. Gew. bei 0° = 0,8284.

Verf. bemerkt hierzu: „Derselbe Aldehyd, dargestellt von Limpricht aus ameisensaurem Kalk und propionsaurem Baryt hatte nicht hinreichend gereinigt werden können wegen Mangel an Material. Es scheint, dass er mit gewöhnlichem Aldehyd gemischt war, denn sein Siedepunkt lag zu niedrig (48/55°). Die Analysen hatten zu wenig Kohlenstoff ergeben, was mit dieser Unterstellung in Einklang steht.“

„Ich habe auch eine kleine Menge einer zwischen 48/53° siedenden Flüssigkeit gesammelt, welche bei der Analyse weniger Kohlenstoff ergab als Propylaldehyd verlangt, aber die Menge derselben war zu gering, um sie vollkommen zu studiren [1]).“,

*Butylaldehyd.* Alle die bei den früheren Destillationen zwischen 55/90° erhaltenen Fractionen wurden mit Bleioxyd und hierauf mit

1) Ich bin zwar weit davon entfernt irgendwie Zweifel in die Richtigkeit der von dem Verf. erhaltenen Resultate zu setzen, aber als ich diese Beobachtung las, dass auch ein weniger Kohlenstoff enthaltender Körper entstehe, kam mir unwillkürlich der Gedanke, ob nicht die von dem Verf. als Propylaldehyd betrachtete Flüssigkeit ein Gemenge gewesen sein könnte von gewöhnlichem Aldehyd mit Butylaldehyd (vielleicht sogar noch mit Aceton). Da wir von der Essig- und Buttersäure wissen, dass sie sich so leicht zu gleichen Mol. miteinander mischen und sehr schwer von einander zu trennen sind, so wäre es denkbar, dass auch ein solches Verhältniss noch bei den Aldehyden stattfände. Da nicht angegeben ist, dass der buttersaure Kalk auf vollkommene Reinheit untersucht wurde, so bleibt für die Unterstellung Raum, dass er mit essigsaurem Kalk verunreinigt gewesen und

Chlorcalcium behandelt. Nach verschiedenen Rectificationen ging der grösste Theil zwischen 73/77° über. Die *Analyse* dieser Fraction ergab folgende Resultate:

| Angewandte Substanz | | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|---|
| 0,3428 | gefunden | 66,36 | 11,05 |
| | berechnet | 66,66 | 11,11 |

für die Formel $C_4H_8O$

Die Dampfdichtebestimmung ergab 2,53 berechnet 2,49.

Der Butylaldehyd ist nicht sehr löslich in Wasser, wenigstens weit weniger löslich als Propylaldehyd, verwandelt sich an der Luft in Buttersäure. Spec. Gew. bei 0° = 0,8341.

Verf. schliesst mit der Bemerkung: „Die trockne Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Kalk liefert demnach Propyl- und Butylaldehyd und wahrscheinlich auch ein wenig Aethylaldehyd.

---

## C. A. *Michaelson.* Ueber die Oxydationsproducte des Butylalkohols.

Compt. rend. LIX. 442.

Verf. konnte durch wiederholte Fractionirung keinen vollkommen reinen Butylalkohol (vergl. Wurtz Ann. Chem. Pharm. LXXXV 197 d. R.) bekommen. Er sagt aber, dass es ihm leicht gelungen sei, indem er Jodüre dargestellt und diese von einander getrennt habe. Nach mehreren Rectificationen habe er reines Butyljodür von dem Siedpunkt 117/122° erhalten. Die Analysen dieses Products ergaben folgende Zahlen:

---

wenn das wirklich der Fall wäre, so könnte aus diesem letzteren sowohl Aceton als auch durch seine Wirkung auf ameisensauren Kalk Aethylaldehyd gebildet worden sein so dass also die Verbindungen von kleinerem Kohlenstoffkern nicht ihr Entstehen einer Spaltung des $C_4$ in der Buttersäure zu danken hätten. Ich hätte diesen Gedanken nicht ausgesprochen wenn wir nicht gerade in diesem Augenblick ganz besonders Veranlassung hätten, solche unerwartete Resultate mit der allergrössten Vorsicht zu prüfen.

Da die erhaltene Silbersalzlösung zur Trockne verdampft wurde, so lässt sich auch aus dem Resultat der Analyse des Salzrückstands nicht mit Sicherheit sagen, dass wirklich Propionsäure vorhanden war. *E.*

| | Gefunden | | | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 26,36 | 25,88 | 26,09 | 26,08 |
| Wasserstoff | 4,93 | 5,12 | 4,97 | 4,89 |
| | | | | für $C_4H_9J$. |

Dieses Jodür wurde mit essigsaurem Silber in den Essigäther umgewandelt und dieser durch Kochen mit Kalilauge in den Alkohol zurückgeführt.

Dieser Alkohol, welcher nacheinander mit Baryt und Natrium getrocknet worden war, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen.

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 65,06 | 13,47 |
| berechnet | 64,86 | 13,51 |

*Oxydation.* 12 Theile „reiner" (?) Butylalkohol wurden in kleinen Antheilen einer Mischung von 20 Theilen Schwefelsäure und 15 Theilen in Wasser gelösten bichromsauren Kalis hinzugefügt. Das Gemisch erhitzte sich und es destillirte eine Flüssigkeit über. Man brauchte nur am Ende von aussen zu erhitzen. Ausserdem entwickelte sich im Anfang der Reaction ein Gas, welches Verf. durch Kalkwasser streichen liess. Er sagt: „ich habe so einen Niederschlag erhalten, welcher alle Eigenschaften des kohlensauren Kalkes zeigte" [1]).

Die erhaltene Flüssigkeit wurde destillirt. Bei 100° blieb noch eine ansehnliche Menge unangegriffener Butylalkohol zurück. Die Fraction unter 100° wurde mit Bleioxyd und mit Chlorcalcium behandelt und hierauf einer Reihe von fractionirten Destillationen unterworfen. Der Siedepunkt erniedrigte sich bedeutend und man erhielt eine zwischen 59 61° destillirende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Propylaldehyds.

| *Analyse.* | Gefunden | Berechnet für $C_3H_6O$ | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,90 | 62,24 | 62,07 |
| Wasserstoff | 10,55 | 10,62 | 10,37 [2]) |

1) Auch hier wäre zu wünschen gewesen, dass man die Menge der entwickelten Kohlensäure ungefähr bestimmt hätte. vgl. auch d. Zts. VI. 702. E.

2) So steht die Analyse in dem Original, wahrscheinlich sollen die ersten Zahlen unter *berechnet* noch unter *gefunden* gesetzt werden, statt 10,37 unter *berechnet* für Wasserstoff muss es heissen 10,34. D. R.

Die Dampfdichtebestimmung ergab 2,06, berechnet 2,01. Diese Bestimmungen wurden noch bestätigt, indem man den Aldehyd mit feuchtem Silberoxyd in zugeschmolzenem Rohr erhitzte, den Inhalt mit Wasser auszog, die Lösung zur Trockne verdampfte und den trocknen Salzrückstand [1]) analysirte:

| | gefunden | berechnet |
|---|---|---|
| Silber | 59,55 | 59,66 |

für $C_3H_5AgO_2$.

Die Fraction über 70° wurde destillirt und eine solche zwischen 70/77° nach einigen Rectificationen analysirt.

| | Kohlenstoff | Wasserstoff |
|---|---|---|
| gefunden | 65,56 | 11,32 |
| berechnet | 66,66 | 11,11 |

für die Formel $C_4H_8O$.

Verf. bemerkt, dass die erhaltenen Zahlen nicht genau mit den aus der Zusammensetzung des Butylaldehyds berechneten übereinstimmen, aber die Menge der erhaltenen Substanz sei zu gering (!) gewesen, um eine neue Rectification zu erlauben. Der Siedepunkt und die Analyse lasse übrigens keinen Zweifel über die Natur der Flüssigkeit, umsomehr da die Theorie die Bildung von Butylaldehyd voraussetze.

Die bei den angeführten Operationen erhaltenen Bleisalze wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt und die freien Säuren mit kohlensaurem Silber gesättigt. Es wurde in dem Silbersalz gefunden Ag = 57,35. Das buttersaure Silber verlangt 55,95 Proc. und das propionsaure 59,66 Proc. Silber. Das analysirte Salz war also ein Gemenge der beiden Salze wie man es nach der Bildung der beiden Aldehyde erwarten konnte.

Verf. schliesst mit der Bemerkung: „Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass der Butylalkohol beim Behandeln mit bichromsaurem Kali und Schwefelsäure die Bildung von 2 Aldehyden Propyl- und Butylaldehyd und von 3 Säuren, Propionsäure, Buttersäure und Kohlensäure veranlasste. Die Chromsäure greift nicht blos den Wasserstoff, sondern auch einen Theil des Kohlenstoffs an, welcher in Kohlensäure verwandelt wird."

---

1) Vgl. die Anm. auf S. 573 am Ende. *E.*

## *Canizzaro.* Ueber die Amine des Benzylalkohols.

Bull. soc. chim. [2.] II. 126.

Man betrachtet ziemlich allgemein das Toluidin als das primäre *Benzylamin.* Ich habe Resultate erhalten, welche sich mit dieser Betrachtungsweise nicht in Einklang bringen lassen.

Das primäre Benzylamin, sei es dargestellt aus dem cyansauren Benzyläther oder aus dem Benzylchlorür mit Ammoniak, stellt ein flüssiges sehr kräftiges Alkaloid dar, welches in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist und die Fähigkeit besitzt, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen und eine krystallisirte Verbindung damit zu bilden. Dieses Alkaloid nähert sich in seinen Eigenschaften dem Aethylamin und Amylamin.

Die Wirkung des Ammoniaks auf das Benzylchlorür liefert die folgenden 3 Alkaloide: Das primäre, das secundäre und das tertiäre Benzylamin. Das letztere wurde schon vor mehreren Jahren von mir beschrieben. Die beiden andern bilden den Gegenstand einer Arbeit, mit welcher ich im Augenblick beschäftigt bin.

---

## Vorläufige Notiz über Spectraluntersuchung farbiger Lösungen.

Von Dr. *Carl Werner.*

(Eingesandt am 14. Sept. 1864.)

In Ermangelung von Sonnenlicht wird im finstern Locale eine ruhig brennende stark leuchtende (am besten Petroleum-)Lampe mit Hülle und Seitenrohr vor die Spalte des Spektralapparates gestellt in solcher Entfernung, dass die betreffenden klaren Flüssigkeiten (oder Substanzen überhaupt) in verschiedenen Tiefe-Dimensionen dazwischen gebracht werden können.

Die quantitativen Versuche haben ergeben, dass nur dann greifbare Resultate erhalten werden, wenn die Verdünnung so weit getrieben wird, dass das Frhof. Spektrum mindestens in dem Umfange von A bis H sichtbar wird. Eine 0,00001 grm. Alizarin in 1 Cubikcentimeter haltende alkalisch wässrige Lösung giebt scharfe schwarze Bänder vor und hinter der Natriumlinie. Purpurin ganz andere; ebenso ein purpurinartiges Derivat von Alizarin. Die verschiedenen Chlorophylllösungen zeigen kleine Unterschiede. Es lässt sich mit Hülfe dieser Einrichtung nachweisen, dass Fremy's Chlorophyllcomponenten Zersetzungsproducte sind; dass die grüne Farbe des Woodöls nicht Chlorophyll ist; ferner lässt sich ermitteln, welche verschiedenen Verunreinigungen die Cererden mit sich führen und in welchen ungefähren Mengen u. s. w. Meine selbst auf wohlfeile Weise gemachten parallelwandigen Gefässe ersetzen vollständig die theuren von Berlin für fünf Thaler zu beziehenden Gläser. (Fortsetzung folgt.)

---

## Umwandlung des Helicins in Salicin.

Von *N. Lissenko.*

(Eingesandt am 24. Sept. 1864.)

inecke u. Beilstein (Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 197). zeigt, dass salicylige Säure durch Einwirkung von Natriumamal- Saligenin übergeführt wird; da nun Helicin nach Piria cosid der salicyligen Säure ist, dagegen Salicin ein Gluco- Saligenins, so kann man annehmen, dass bei Einwirkung triumamalgam auf Helicin Salicin erhalten werden muss. — rsuch bestätigte vollkommen diese Voraussetzung. — Eine e Auflösung von Helicin wurde mit einem Ueberschuss von namalgam bearbeitet, nach Beendigung der Reaction die mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt, zur Trockne eingedampft r Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt; bei dem n der Lösung schossen aus derselben Krystalle an. Die- hatten die Form des natürlichen Salicins und bildeten zu gruppirte Nadeln, welche mit Schwefelsäure die für Sali- rakteristische Reaction zeigten und mit basich essigsaurem d bei Gegenwart von Ammoniak einen weissen Niederschlag der in Essigsäure und Aetzkali sich löste. — Sie sind in Wasser löslich, aber schwer löslich in Alkohol und kal- asser; in Aether vollkommen unlöslich. — Bei der Analyse folgende Resultate erhalten: 0,4491 grm. des aus Alkohol tallisirten Körpers gaben 0,8961 grm. $CO_2$ und 0,2688 grm. der

= 54,41 — 54,54 (Berechnet)

= 6,62 — 6,3.

s dargestellte Salicin schmilzt bei 120° und zersetzt sich °.

Die angeführten Daten beweisen zweifelsohne, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Helicin sich ein dem natürlichen vollkommen identisches Salicin bildet.

---

## Beitrag zur Geschichte des Zinkäthyls.

Von *N. Lissenko.*

(Eingesandt am 24. Sept. 1864.)

Butlerow (Zeitschr. für Chem. und Pharm. VII, 405) führt an, dass bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Methyl-Alkohol sich immer Sumpfgas entwickele, und im Rückstand, je nach der angewandten Quantität Alkohol $\left.\begin{matrix}[Zn''(CH_3)]'\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ Zn''\end{matrix}\right\}\Theta_2$ oder ein Gemenge von beiden erhalten wird. — Im Jahre 1860 war ich in Heidelberg im Laboratorium von Carius mit Auffindung einer Methode zur leichteren Darstellung des Aethyls im Grossen beschäftigt, und versuchte unter anderem die Reaction des Zinkäthyls auf Alkohol. Zu diesem Zweck goss ich zu Zinkäthyl in einem kleinen Kolben, mit Gasableitungsrohr, wasserfreien Alkohol. — Die Reaction erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwickelung und bei Bildung eines weissen, unlöslichen Körpers. — Das Gas wurde in einem Absorptionsrohr gesammelt, mit Schwefelsäure und Aetzkali behandelt und sodann analysirt, wobei Resultate erhalten wurden, aus denen hervorgeht, dass das Gas ein Gemenge von Aethylwasserstoff mit 14 Proc. Luft ist. — Was den weissen, unlöslichen Körper anbelangt, so nahm ich ihn für $\left.\begin{matrix}Zn''\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, trotz der von mir beobachteten Eigenschaft, in Berührung mit Wasser Gas zu entwickeln, das ich gleichfalls für Aethylwasserstoff hielt und die Bildung desselben der Anwesenheit von Zinkäthyl im weissen Körper zuschrieb. Gegenwärtig nach den Untersuchungen von Butlerow, unterliegt es keinem Zweifel, dass die weisse Masse entweder ausschliesslich aus $\left.\begin{matrix}[Zn(C_2H_5)]'\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ bestand oder wenigstens eine grosse Beimengung

dieses Körpers enthielt. — Diese Resultate sind von mir vor 4 Jahren erhalten worden und ich würde sie unberücksichtigt lassen, wenn mir die Existenz der von Butlerow entdeckten Verbindungen von geringerer Wichtigkeit erschienen. — Diese Verbindungen beweisen auf chemischem Wege die Zweiatomigkeit des Zinks und zwar viel positiver als die Existenz des Jodzinkäthyls, welches eine so wenig untersuchte Verbindung darstellt, dass man sie früher als Krystallmolekül hat ansehen können. 4./16. Sept. 1864.

---

## *Ad. Lieben.* Ueber die Substitution des Wasserstoffs im Aether durch Chlor, durch Aethyl und Oxyäthyl.

Compt. rend. LIX. 445.

Schon früher [1]) theilte ich mit, dass man bei der Einwirkung von Chlor auf Aether bei gewöhnlicher Temperatur ein Product von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O$$

bekommt, welches ich Monochloräthyläther genannt habe, weil das von Malaguti [2]) vorher entdeckte Product

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_3Cl_2 \end{matrix}\right\} O$$

den Namen Dichloräthyläther erhalten hatte.

Bei der Reaction von Monochloräthyläther auf Zinkäthyl habe ich mit A. Bauer [3]) zwei Producte erhalten, von welchen das eine von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4 \,.\, C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

bei niederer, das andere von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5 \\ C_2H_4C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

bei höherer Temperatur gebildet wird, und nicht in vollkommen reinem Zustand erhalten werden konnte.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXI. 121. D. Red.

2) ibid. XXXII. 15. D. Red.

3) Diese Zeitschr. V. 310. D. Red.

Ich habe seitdem die Wirkung von alkoholischer Kalilösung und von Natriumalkoholat auf Monochloräthyläther studirt. Obgleich die beiden Substanzen gleich wirken, so ist doch das letztere vorzuziehen, weil man dann die Bildung secundärer harzartiger Producte vermeidet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet energische Reaction statt. Zur Beendigung derselben ist es räthlich, die Substanzen in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler im Wasserbad zu erhitzen. Es scheidet sich eine bedeutende Menge Chlornatrium oder Chlorkalium aus. Man setzt einen Ueberschuss von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit und wascht das sich abscheidende Oel, welches hauptsächlich aus einem bei 159° siedenden Product besteht, schwerer als Wasser und von höchst angenehmem erfrischenden Geruch. Die Zusammensetzung desselben wird ausgedrückt durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4C_2H_5O \end{matrix}\right\} O$$

Seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4, C_2H_5O \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Es ist übrigens sehr schwierig, diesen Körper vollkommen rein zu bekommen. Man kann ihn betrachten als Aether, in welchem 1 Atom Wasserstoff ersetzt wurde durch Chlor und ein anderes durch den Rest $C_2H_5O$ des Alkohols, welchen man *Oxyäthyl* nennen kann. Je nachdem man mit einer grösseren oder geringeren Menge alkoholischer Kalilösung längere oder kürzere Zeit erhitzt hat, erhält man das Product gemischt mit einem solchen von weiter gehender Reaction, beziehungsweise mit unzersetztem Monochloräther. Von dem letzteren kann man es leicht befreien, indem man das Ganze mit wässrigem Kalihydrat bei 100° behandelt, aber man kann eine andere an Chlor reichere Substanz, durch welche das Product stets verunreinigt ist, auf diese Weise nicht entfernen.

Wenn man den Monochloräthyläther in verschlossenem Gefässe mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat erhitzt und lässt die Wasserbadtemperatur mehrere

Stunden einwirken, so tauscht die zuerst entstandene Substanz noch das zweite Chloratom gegen Oxyäthyl aus.

Um diese Reaction zu Ende zu führen ist es rathsam, die mit der Mischung von

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4C_2H_5O \end{matrix}\right\} O \text{ und } NaC_2H_5O$$

versehenen zugeschmolzenen Röhren einige Zeit im Oelbad bei 140° zu erhitzen. Man behandelt die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, wascht das ausgeschiedene Oel mit Wasser oder mit einer Chlorcalciumlösung und trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium. Dieses Oel besteht fast ausschliesslich aus einer neuen Substanz, leichter als Wasser von dem ungefähren Siedepunkt 168°, deren Zusammensetzung der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5O \\ C_2H_4C_2H_5O \end{matrix}\right\} O$$

entspricht. Folgende Gleichung giebt über ihre Bildung Rechenschaft:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4C_2H_5O \end{matrix}\right\} + NaC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5O \\ C_2H_4C_2H_5O \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Ich habe auch die Wirkung von alkoholischer Kalilösung auf den Körper

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

welchen man bei der Reaction von Zinkäthyl auf Monochloräther in der Kälte erhält, studirt.

Bei 20stündigem Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren setzen sich bedeutende Mengen von Chlorkalium ab. Behandelt man die alkoholische Flüssigkeit in der oben erwähnten Weise, so kann man ein bei 148° siedendes Hauptproduct abscheiden und ein anderes, das bei 70° siedet, welches letztere man immer nur in sehr kleiner Quantität erhält. Ich kann über dessen Natur noch nichts Positives mittheilen.

Das Hauptproduct ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5O \\ C_2H_4C_2H_5 \end{matrix}\right\} O.$$

Ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta + KC_2H_5\Theta = \left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_3\Theta \\ C_2H_4C_2H_3 \end{matrix}\right\}\Theta + KCl.$$

Man sieht, dass in allen angeführten Reactionen die weingeistige Kalilösung dieselbe Reaction bewirkt hat, wie Kaliumalkoholat.

Es ist evident, dass alle beschriebenen Körper Typen sind für eine Reihe analoger Verbindungen. Wenn man z. B. dem Metalläthylalkoholat ein Metallmethylalkoholat substituirt, so werden neue Producte entstehen, deren Zahl noch vermehrt werden könnte, wenn man statt Zinkäthyl Zinkmethyl anwendete. Alle diese Producte würden sich in eine der Reihen rangiren, deren Glieder einer der folgenden allgemeinen Formeln gemäss zusammengesetzt wären.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4C_nH_{2n+1}\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4C_mH_{2m+1}\Theta \\ ,C_2H_4C_nH_{2n+1}\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4C_nH_{2n+1}\Theta \\ ,C_2H_4C_mH_{2m+1} \end{matrix}\right\}\Theta$$

Verf. ist mit dem weiteren Studium dieser Körper beschäftigt und insbesondere mit der Reaction des Ammoniaks auf den Monochloräther.

---

## *Oppenheim.* Ueber Allyltrichlorür.

Bull. soc. chim. Paris [2.] II 97.

Es schien dem Verf. wünschenswerth das Allyltrichlorür darzustellen, um es in seinen Reactionen mit dem Allyltribromür von Wurtz zu vergleichen.

Verf. theilt mit, dass man das Trichlorür leicht erhalten könne, wenn man in Allyljodür, das mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, Chlorgas einleitet. Die Wasserschicht soll sehr bald so von Säure gesättigt werden, dass das gebildete Chlorür darauf schwimmt. Man soll die Reaction unterbrechen, wenn die aufschwimmende Schicht eine gelbliche Farbe angenommen (herrührend von aufgelöstem Chlor). Sie wird durch Waschen mit verdünnter Kalilauge farblos.

Man könne dieses Chlorür auch erhalten, wenn man Allyljodür mit bichromsaurem Kali und Salzsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr digerirt.

*Eigenschaften.* Farblose Flüssigkeit von dem des Chlorals ähnlichem Geruch. Es wird bei — 10° noch nicht fest. Spec. Gew.

bei 0° = 1,41. Wiewohl das Allyltribromür bei einer um 30° höheren Temperatur als sein Isomeres das Tribromhydrin siedet, so ist der Siedepunkt des Allyltrichlorürs augenscheinlich derselbe wie der des Trichlorhydrins. Es siedet zwischen 154° und 157°. Da sich das Tribromhydrin und das Allyltribromür nur durch diese physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden, so ist man geneigt anzunehmen, dass das Allyltrichlorür und das Trichlorhydrin identische Substanzen sind.

*Analyse.*

| | | Gefunden | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Angewandte 0,375 Substanz | C | 24,27 | 24,57 |
| | H | 3,33 | 3,41 |
| „ 2,317 „ | Cl | 70,66 | 70,01. |

Das Allyltrichlorür liefert mit Natriumalkoholat kein Allylen und es verhält sich in dieser Beziehung also wie das Tribromür.

---

## *J. Fritzsche.* Ueber die künstliche Bildung von Gay-Lussit.

Bulletin d. St. Petersb. Akad. VII, 580.

Nimmt man 10 Raumtheile einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat (von 1,185 bis 1,200 spec. Gew.) und schüttelt dieselbe mit einem Raumtheile einer Chlorcalciumlösung von 1,130 bis 1,150 spec. Gew. zusammen, so erhält man ein eben nur noch flüssiges gelatinöses Magma, welches ziemlich durchsichtig ist und keine Spur von krystallinischen Bildungen durch das Mikroskop erkennen lässt. Nach sehr kurzer Zeit aber vermindert sich die Durchsichtigkeit der Masse, während sie zugleich dünnflüssiger wird, und durch das Mikroskop erkennt man sehr kleine gut ausgebildete Krystalle, mit welchen sich bald die ganze Masse erfüllt und nach ungefähr 15 Minuten hat man nur noch einen am Boden liegenden pulverförmigen krystallinischen Niederschlag und eine darüberstehende, mehr oder weniger klare Flüssigkeit. Dieser Niederschlag nun ist Gay-Lussit, und zwar erhält man ihn gewöhnlich nur aus gleichförmigen, gut ausgebildeten Krystallen bestehend; zuweilen jedoch scheidet sich gleichzeitig mit ihm eine kleinere oder grössere Menge körniges Calciumcarbonat aus, das sich gewöhnlich schon dadurch zu erkennen giebt, dass die über

den Krystallen stehende Flüssigkeit sich nicht sogleich klärt, sondern eine Zeitlang durch aufgeschwemmtes und erst später sich absetzendes Calciumcarbonat opalisirend bleibt. Diese Verunreinigung kann man jedoch gewöhnlich leicht vom Gay-Lussit trennen, sowohl durch Abschlämmen mit der filtrirten Mutterlauge, oder überhaupt mit einer hinreichend concentrirten Sodalösung, als auch durch Seihen durch ein Tuch, welches hinreichend fein ist, um nur das sehr fein vertheilte Calciumcarbonat durchzulassen, den Gay-Lussit aber zurückzuhalten. Obgleich Wasser nicht sogleich zersetzend auf den Gay-Lussit einwirkt, so darf man ihn doch nur möglichst kurze Zeit damit in Berührung lassen.

Nicht ohne Einfluss auf die Bildung des Gay Lussits aus der Gallerte ist die Dauer des Durchschüttelns, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt. Es wurden drei gleiche Gemenge bereitet, ganz in derselben Proportion wie beim ersten Versuche; das eine derselben wurde 15 Secunden lang stark durchgeschüttelt und dann ruhig hingestellt; das zweite wurde ausserdem noch während der Umwandelung ungefähr von Minute zu Minute einmal horizontal umgeschwenkt, das dritte aber fortwährend stark durchgeschüttelt. Als nach ungefähr 15 Minuten das zweite Gemenge vollkommen in reinen Gay-Lussit umgewandelt war, zeigten sich im ersten noch Reste von der Gallerte und auch kleine Mengen von Calciumcarbonat, im dritten aber war gar kein Gay-Lussit entstanden, sondern es hatte sich die Gallerte in einen sehr fein vertheilten, nicht weiter untersuchten Niederschlag verwandelt, welcher vielleicht krystallinisch war, aber wenigstens sehr undeutlich und verworren. Als jedoch dieses dritte Gemenge nun der Ruhe überlassen wurde, so wandelte sich der Niederschlag im Verlaufe von 6—8 Stunden vollständig in reine Krystalle um, welche zwar dem Aussehen nach von den rasch gebildeten verschieden waren, nichts desto weniger aber sich bei der Analyse als reiner Gay-Lussit erwiesen. Eine solche langsame Bildung von Gay-Lussit, und zwar immer in dieser letzten Form findet auch dann statt, wenn man Calciumcarbonat, sowohl frischgefälltes als auch bereits getrocknetes, mit einer concentrirten Sodalösung längere Zeit in Berührung lässt. Dabei kommt es jedoch auf den

Zustand an, in welchem das Calciumcarbonat sich befindet, denn ich fand, dass ein, bereits in die rhomboëdrische Form übergegangenes Präparat keine Veränderung in Sodalösung erleidet, während ein von missglückten Versuchen zur Darstellung von Gay-Lussit herrührendes, mit Wasser mehrmals ausgekochtes Präparat, welches unter dem Mikroskope so fein vertheilt erschien, dass von Erkennung einer krystallinischen Form keine Rede sein konnte, beim Verweilen in Sodalösung nach Verlauf einiger Tage fast vollständig in Gay-Lussit umgewandelt worden war. Eben so hatte sich ein kugelförmiges Calciumcarbonat, welches sich in einer durch kohlensaures Ammoniak bei der gewöhnlichen Temperatur gefällten, verdünnten Chlorcalciumlösung nach nur 5 Minuten langem Stehen gebildet hatte, und nach dem Auswaschen auf einem Filter rasch zwischen Papier getrocknet worden war, beim Verweilen in einer concentrirten Sodalösung schon nach 10 bis 12 Stunden theilweise in Gay-Lussit umgewandelt, und viel vollständiger war dies in derselben Zeit in einer gleichen Lösung geschehen, welcher einige Sodakrystalle zugesetzt worden waren, so dass also hierbei die Concentration der Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluss ausübt. Bildung von Gay-Lussit aus frischgefälltem Calciumcarbonat beobachtete ich in folgenden Fällen. In einer kochenden Lösung von 50 Grm. krystallisirtem Natriumcarbonat in 50 Grm. Wasser bildete sich beim Eintragen von 10 C.C. einer Chlorcalciumlösung von 1,130 spec. Gew., bald ein schwerer, unter dem Mikroskope als feinkörnige Flocken erscheinender Niederschlag, und als dieser mit der Flüssigkeit stehen blieb, welche bis auf ein Gesammtgewicht von 95 Grm. eingekocht war, verwandelte er sich im Verlaufe einiger Tage vollkommen in Krystalle von Gay-Lussit. Dasselbe fand in derselben Zeit statt, als ich eine grössere Menge der zum ersten Versuche angewendeten Flüssigkeiten (ungefähr 1 Liter), welche auf 50° erhitzt worden waren, stark zusammenschüttelte, wobei die anfangs entsandene Gallerte sich sehr bald in einen feinen Niederschlag umwandelte, der sich zu Boden setzte und beim Stehen mit nur einem kleinen Theile ihm gelassener Flüssigkeit in Gay-Lussit überging. Demzufolge wirkt also erhöhte Temperatur auf die Um-

wandlung der Gallerte in Gay-Lussit nachtheilig ein, und weitere in dieser Hinsicht angestellte Versuche haben dies bestätigt.

Die Krystalle des auf die angegebene Weise erhaltenen Gay-Lussit's haben ein ganz verschiedenes Ansehen, je nachdem sie entweder schnell unmittelbar aus der Gallerte sich gebildet haben, oder langsam aus Calciumcarbonat in einer Sodalösung entstanden sind. Beide Formen gehören aber v. Kokscharoff's Ausspruche zufolge dem monoklinoëdrischen Systeme an, und zwar ist die Form der schnell gebildeten eine Combination vom Grundprisma mit einer (negativen?) Hemipyramide, also ∞ P. — P. während die der langsam entstandenen eine vollkommene monoklinoëdrische Pyramide darstellt, welche aus zwei Hemipyramiden + P und — P, ohne alle anderen Flächen, besteht. Die Krystalle der letzteren Form, welche auf den ersten Anblick eine grosse Aehnlichkeit mit Rhombenoctaëdern haben, sind fast immer bedeutend voluminöser, als die der ersteren, weil sie namentlich in der Richtung der Nebenaxen eine viel grössere Ausdehnung besitzen; sie bilden daher auch im trocknen Zustande ein gröberes Pulver als die Krystalle der ersteren Form, und während diese sich mehlartig anfühlen, sind jene sandartig.

Beide Arten von Krystallen hat Verf. der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

| | | In 100 Theilen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Berechnet | Gefunden | |
| | | | I. | II. |
| $CCa_2O_3$ | 100. | 33,78. | 33,59. | 34,09. |
| $CNa_2O_3$ | 106. | 35,81. | 35,91. | 35,78. |
| $5H_2O$ | 90. | 30,41. | 30,50. | 30,13. |
| | 296. | 100. | 100,00. | 100,00. |

Wasser zersetzt bekanntlich den Gay-Lussit, und zwar wirkt es, wie H. Rose durch Auslaugungsversuche gefunden hat (Pogg. Ann. 93, 609), schneller auf das entwässerte Doppelsalz ein, als auf das wasserhaltige. Beobachtet man diese Einwirkung unter dem Mikroskope, so erscheint das entwässerte Salz, wenn man sich dazu der langsam gebildeten Krystalle bedient, zuerst ziemlich gleichmässig opalisirend und etwas bräunlich gefärbt; bald aber werden die Krystalle in ihrem Innern dunkler und vollkom-

men undurchsichtig, und scheinen dann gleichsam mit einer bräunlichen Hülle umkleidet, unter welcher man eine körnige Masse entstehen sieht, in welche sich endlich auch die bräunliche Hülle umwandelt. Als Resultat der Zersetzung erhält man ein Haufwerk von körnigem Calciumcarbonat, ganz ähnlich wie es auch aus dem wasserhaltigen Salze entsteht, welches zuerst ganz durchsichtig ist, und sich von der Oberfläche aus allmälig in Körnerhäufchen umwandelt. Ob auch hier eine momentane Auflösung des Doppelsalzes als solches statt findet, lässt Verf. dahingestellt sein.

---

## *J. Fritzsche.* Ueber die Doppelsalze von Calciumoxalat und Chlorcalcium.

(Aus dem Bulletin der St. Petersb. Akad. VII, 497.)

Verf. beginnt seine Abhandlung mit folgender Erörterung. „In einer im Jahre 1856 in den Annalen der Chemie und Pharmacie publicirten Abhandlung über die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden beschreiben die Herren Souchay und Lenssen das Verhalten des Calciumoxalats zu Salzsäure, und kommen dabei auch auf das von mir im Jahre 1833 entdeckte und in Poggendorff's Annalen, Bd. 28, pag. 121 beschriebene Doppelsalz von Calciumoxalat und Chlorcalcium zu sprechen. Sie sagen daselbst, Bd. 100, pag. 317: „Trägt man in auf 100° C. erwärmte „stark rauchende Salzsäure (von 1,20 spec. Gew.) so lange oxal„sauren Kalk ein, als derselbe sich noch darin löst, und lässt lang„sam erkalten, so erhält man eine krystallinische Masse. Dieselbe „stellt ein Doppelsalz dar von oxalsaurem Kalk mit Chlorcalcium, „und zwar nicht das von Fritzsche entdeckte, welches auf 2 „Aeq. Chlorcalcium 1 Aeq. oxalsauren Kalk enthält, sondern ein „Doppelsalz, was nach der Formel: $2\left.\begin{matrix}CaO\\CaO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + CaCl + 24$ aq. „zusammengesetzt ist.“ Ferner heisst es pag. 319: „Es ist uns „bei wiederholt ausgeführten Versuchen niemals gelungen, das „Fritzsche'sche Salz zu erhalten; und da Fritzsche durch„aus keine genauen Verhältnisse angegeben, unter denen er sein

„Doppelsalz bekommen, so wird dasselbe überhaupt nicht leicht „wieder dargestellt werden können.“ Dieser Ausspruch ist mir erst ganz kürzlich zu Gesicht gekommen und hat mich veranlasst, meine Erstlingsarbeit im Gebiete der Chemie, welche vor länger als 30 Jahren im Laboratoratorio und unter den Augen meines verehrten Lehrers und Freundes Mitscherlich ausgeführt worden war, von Neuem vorzunehmen. Dabei hat sich ergeben, dass nichts leichter ist, als die Darstellung meines Doppelsalzes in reinem Zustande, dass man aber eben so leicht auch Präparate von anderer Zusammensetzung erhalten kann; diese jedoch habe ich bis jetzt stets als Gemenge erkannt, welche der Hauptsache nach aus meinem alten und einem neuen Doppelsalze bestehen, zu denen sich noch Oxalsäure und zuweilen auch Calciumoxalat gesellen. Für ein derartiges Gemenge halte ich auch das von den Herren Souchay und Lenssen aufgestellte Doppelsalz, und hoffe in der folgenden ausführlichen Darlegung meiner Versuche für alles dies die Beweise zu liefern.“

*Eigenschaften* des 1833 dargestellten Doppelsalzes, das Verf. das *alte* nennt: besteht aus farblosen Krystallgruppen, welche aus mannigfach zusammengewachsenen, durchsichtigen, blattartigen Tafeln von 1 bis 3$^{mm}$ Durchmesser gebildet sind, und hat ganz das Ansehen eines gleichförmigen, tadelfreien Präparats; es ist ferner vollkommen trocken und geruchlos, und lässt weder durch das Mikroskop, noch durch Reagentien, irgend welche Verunreinigung erkennen. Alkohol von 90 Proc. wirkt auf das reine Doppelsalz nur sehr langsam zersetzend ein, und man kann es daher durch Abspülen damit und schnelles Entfernen des Alkohols durch getrocknetes Fliesspapier von anhängender Mutterlauge reinigen. Lässt man aber den Alkohol auf einer Glasplatte von dem damit befeuchteten Doppelsalze freiwillig abdunsten, so verliert dasselbe dabei mehr oder weniger seine Durchsichtigkeit, indem der Alkohol schwächer wird und nun schneller durch Entziehen von Chlorcalcium zersetzend einwirkt. Bei längerem Verweilen in Alkohol selbst von 90 Proc. verliert das alte Doppelsalz ebenfalls durch Entziehen von Chlorcalcium seine Durchsichtigkeit, und in Alkohol von geringeren Stärken geht dies verhältnissmässig schneller

vor sich. Aus einem freie Oxalsäure beigemengt enthaltenden Doppelsalze zieht Alkohol schnell Oxalsäure aus, und geschieht dies auf einer Glasplatte wie oben, so bildet sich auf der ganzen benetzt gewesenen Fläche eine Krystallisation von Oxalsäure. Durch Auslaugen eines solchen Präparats mit Alkohol auf einem Filter kann man die Oxalsäure schon in den ersten abfliessenden Tropfen nachweisen; da sie aber dabei wenigstens oberflächlich zersetzend auf das Doppelsalz einwirkt, so möchte sich auf dieses Verhalten wohl kaum eine Reinigungsmethode gründen lassen.

Salzsäure von 1,07 bis 1,10 spec. Gew. löst sowohl das reine alte Doppelsalz, als auch das Oxalsäure als Gemengtheil enthaltende leicht und vollkommen ohne alle Anwendung von Wärme. Anders hingegen verhält sich Salzsäure von 1,01 bis 1,03 sp. G. Auf den Krystallen des Doppelsalzes entstehen dadurch sehr bald Krystalle von Calciumoxalat, welche anfangs klein sind, aber schnell wachsen und in kurzer Zeit um den noch unzersetzten Kern des Krystalls eine durchbrochene Hülle bilden. In diesem Kerne sieht man oft andere, prismatische Krystalle sich bilden, welche wahrscheinlich dem neuen, weniger Chlorcalcium enthaltenden Doppelsalze angehören; bei hinreichender Säure verschwinden diese aber wieder, und es bleibt endlich nur ein Trümmerhaufen von schön ausgebildeten Calciumoxalatkrystallen zurück, unter denen man wenigstens viele deutlich als Quadratoctaëder und die Combination desselben mit der 4seitigen Säule erkennt. Die Bildung dieser Krystalle ist die Folge einer momentanen Auflösung des Salzes, und der unmittelbar darauf erfolgenden Ausscheidung des Calciumoxalats aus der Lösung.

Durch Wasser wird das Doppelsalz sehr schnell milchig trübe, und unter dem Mikroskope erscheint es dabei zuerst bräunlich gefärbt; bei weiterer Einwirkung des Wassers wird es aber bald ganz undurchsichtig, und nimmt dabei, unter Beibehaltung seiner äusseren Form in seinem Innern eine strahlige Struktur an, was man sowohl unter dem Mikroskope verfolgen kann, als auch durch Zerdrücken eines in der Zersetzung begriffenen Krystalls zwischen zwei Glasplatten erkennt.

Ein diesem früheren Präparate in Form, Ansehen, Zusammensetzung und Verhalten in jeder Hinsicht vollkommen gleiches Präparat erhielt Verf. nun sogleich beim ersten Versuche zur Wiederdarstellung seines Doppelsalzes. Wie damals wandte er auch jetzt eine gerade im Laboratorium befindliche, käufliche, reine Salzsäure von 1,14 spec. Gew., an und erhielt, als er in 100 Grm. derselben 10 Gramm Calciumoxalat [1]) auflöste, einige Stunden nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation des alten Doppelsalzes. Es wurde zwischen getrocknetes Fliesspapier gelegt und dieses so oft erneuert, bis das Salz ohne alle Anwendung von Wärme ein vollkommen trocknes Ansehen hatte und durchaus keinen Geruch nach Salzsäure mehr erkennen liess.

Bei der Analyse gab dieses Präparat folgende Resultate:

| | | In 100 Theilen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 1833. | 1864 |
| | | berechnet. | gefunden | |
| $C_2Ca_2O_4$ . . . . | 128 | 35,07 | 35,31 | 35,49 |
| 2CaCl . . . . . | 111 | 30,41 | 30,53 | 30,22 |
| 7 Aqu. . . . . | 126 | 34,52 | 34,16 | 34,29 |
| | 365 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Die Bestimmung des Chlors hatte Verf. früher für überflüssig gehalten, der Vollständigkeit wegen hat er aber jetzt auch sie ausgeführt, und erhielt dabei von 1,350 grm Doppelsalz, 1,055 grm. Chlorsilber, welche 0,408 grm. oder 30,22 Proc. Chlorcalcium entsprechen.

Mehrere andere Analysen, mit Präparaten angestellt, welche bald aus stärkerer, bald aus schwächerer Säure erhalten waren, sich aber ebenfalls frei von fremden Beimengungen zeigten, haben ganz dieselben Resultate gegeben.

Um das Salz wo möglich in grösseren, messbaren Krystallen zu erhalten, hat Verf. ein grösseres Verhältniss von Säure angewendet, und als er 1 Theil Calciumoxalat auf 15 Theile Salzsäure

---

1) Das Calciumoxalat war durch Fällen einer heissen Lösung von Oxalsäure durch eine neutrale Chlorcalciumlösung bereitet und bildete ein krystallinisches Pulver, welches ohne Anwendung von Wärme getrocknet wurde. Eine spätere Bereitung war beim Trocknen einer starken Hitze ausgesetzt gewesen, wobei es alles Krystallwasser verloren hatte, und dieses Präparat ist unter entwässertem verstanden.

von 1,14 spec. Gew. nahm, erhielt er nach 24stündigem Stehen das Doppelsalz in Krystallgruppen, deren einzelne Tafeln bis $5^{mm}$ Durchmesser hatten. Die abgegossene Flüssigkeit setzte aber bei weiterem Stehen von neuem Krystalle ab, und nach einigen Tagen wurde daraus noch weiter reines Doppelsalz erhalten, so dass die Gesammtausbeute 58 Proc. vom angewandten Oxalate betrug. Dieses Verhältniss ist daher zur Darstellung des alten Doppelsalzes sehr empfehlenswerth, aber auch bei dem Verhälnisse von 1 Theil Oxalat auf 20 Theile Säure findet noch Bildung von reinem alten Doppelsalze statt. Eine solche Lösung hatte nach den ersten 24 Stunden (in der Sommertemperatur) noch nichts abgesetzt, aber bei weiterem Stehen bildeten sich darin allmälig einige Krystallgruppen, deren Tafeln bis $8^{mm}$ Durchmesser hatten. v. Kokscharoff hat diese, so wie auch die aus 1 Theil Oxalat und 15 Theilen Säure erhaltenen Krystalle einer krystallographischen Untersuchung unterworfen, und folgende Mittheilung darüber gemacht.

„Das Salz besteht aus sehr dünnen, rhombischen Tafeln, Blätt„chen oder Schüppchen, und eignet sich sehr wenig zu krystallo„graphischen Untersuchungen. Die ebenen Winkel der Tafeln be„tragen ungefähr $79\frac{1}{2}°$. Die Mehrzahl dieser Tafeln bieten je„doch sechsseitige Figuren dar, indem ihre spitzen Winkel abge„stumpft sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehören die Kry„stalle zum rhombischen Systeme. Die Neigung einer sehr schma„len Fläche, welche ihrer Stellung nach als prismatische Fläche „angesehen werden muss, habe ich zur breiten Fläche der Tafeln „ungefähr 95° 48′ gefunden. Die Neigung einer anderen Fläche, „welche ihrer Stellung nach als zu einer rhombischen Pyramide „gehörig angesehen werden kann, habe ich zu derselben breiten „Fläche der Tafeln ungefähr 130° bis $131\frac{1}{2}°$ gefunden. Alle diese Messungen sind sehr unvollkommen, und man kann ihnen daher „keinen grossen Werth beilegen.“

Eben so leicht wie mit Säure von 1,14 spec. Gew. gelingt die Darstellung des alten Doppelsalzes auch mit schwächerer oder stärkerer Säure, man hat nur als allgemeine Regel zu beobachten, dass man die Auflösung des Calciumoxalats nicht bis zur Sättigung stei-

gert, und das gebildete Doppelsalz nicht zu lange mit der Mutterlauge stehen lässt, weil man sonst leicht eine Einmengung sowohl von Oxalsäure und von Calciumoxalat, als auch von dem neuen Doppelsalze erhalten kann.

Die Isolirung des neuen Doppelsalzes ist Verf. namentlich aus Präparaten gelungen, welche aus concentrirten oder gesättigten Auflösungen erhalten worden waren. Man erkennt seine Gegenwart leicht beim Schütteln solcher Präparate mit Säure von 1,10 spec. Gew., und zwar dadurch, dass die Flüssigkeit durch aufgeschwemmte Krystallflitter trübe wird. Ein grosser Ueberschuss an Säure löst auch diese Flitter auf, denn sie sind darin keineswegs unlöslich, sondern nur schwerlöslicher, als das alte Doppelsalz; man kann sie leicht abtrennen, wenn man nur wenig Säure auf einmal anwendet, und die sie aufgeschlemmt enthaltende Flüssigkeit von dem schnell sich zu Boden senkenden, noch ungelöst gebliebenen alten Doppelsalze abgiesst.

*Eigenschaften des neuen Doppelsalzes.* In trocknem Zustande hat es ein pulverförmiges Ansehen. Es bildet ebenfalls sechsseitige, blattartige Tafeln, welche nach Messungen von Hrn. v. Kokscharoff, die aber unter den obwaltenden Umständen nur oberflächlich ausfallen konnten, dieselben ebenen Winkel hatten, welche beim alten Doppelsalze gefunden worden waren. Von Wasser wird das neue Doppelsalz weniger schnell angegriffen, als das alte, und die Zersetzung beginnt nach einiger Zeit durch Entstehung sehr kleiner Körner von Calciumoxalat auf der Oberfläche der Krystalle; diese Körner werden allmälig grösser und vermehren sich, während die Krystalle selbst verschwinden, sie bleiben aber immer so klein, dass keine genaue Erkennung ihrer Form möglich ist, und endlich bleiben nur unregelmässige Körnerhäufchen mit zerstreuten Körnern zwischen ihnen zurück. Daraus scheint nun zwar hervorzugehen, dass auch hier eine momentane Auflösung des Doppelsalzes als solches vor der Zersetzung stattfindet, wie beim alten Doppelsalze durch Säure von 1,01 spec. Gew., sie ist aber hier bei weitem weniger in die Augen fallend. Auch sie findet, aber in der angegebenen Weise nur bei dem keiner Erhitzung ausgesetzt gewesenen Salze statt, während ein bei

+ 150° getrocknetes Präparat sich ähnlich wie das erhitzte alte Doppelsalz verhält.

*Analyse*

| | I. | II. | III. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| Calciumoxalat . . . . | 60,00 | 60,11 | 60,62 | 60,24 |
| Chlorcalcium . . . . . | 17,12 | 17,36 | 17,39 | 17,29 |
| Wasser (als Verlust) . . | 22,88 | 22,53 | 21,99 | 22,47 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Das Mittel aus diesen Zahlen stimmt aber genau mit dem durch Berechnung nach der Formel

$$3\ C_2Ca_2O_4 + 2\ CaCl + 8\ Aqu.$$

erhaltenen, und noch genauer stimmt damit die Analyse II.

| | | In 100 Theilen. |
|---|---|---|
| $3\ C_2Ca_2O_4$ . . | 384 | 60,09 |
| 2 CaCl . . . | 111 | 17,37 |
| 8 Aqu. . . . | 144 | 22,54 |
| | 639 | 100,00 |

Verf. schliesst seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Es bleibt mir nun noch übrig, meine Meinung über das von den Herren Souchay und Lenssen aufgestellte Doppelsalz abzugeben, dessen Existenz ich durch die mitgetheilten Thatsachen durchaus nicht als hinreichend erwiesen betrachten kann, obgleich ich weit entfernt bin, die Existenz einer solchen Verbindung überhaupt *a priori* in Zweifel zu stellen.

Meine Einwendungen gründen sich zuerst auf den gänzlichen Mangel eines Nachweises darüber, dass das untersuchte Salz wirklich eine gleichmässige Verbindung und nicht ein Gemenge gewesen sei, denn es ist von keinerlei Untersuchung in dieser Hinsicht die Rede, und doch wird pag. 318 gesagt: „In der Regel sind „diese Krystallmassen (des Doppelsalzes) durch einzelne wenige „lange Spiesse von Oxalsäure durchschossen.“ Da nun ausserdem weiter oben auf derselben Seite gesagt ist: „Das Salz wurde zwi„schen Fliesspapier so lange gepresst, bis es sich äusserlich trocken „anfühlte. Es enthielt aber alsdann immer noch anhängende Salz„säure und Oxalsäure, daher die Analysen auch nicht besonders „gut stimmen,“ so wird ein Gehalt von freier Oxalsäure sogar zugegeben, ein solcher aber musste natürlich die Menge des bei

der Behandlung mit Wasser zurückbleibenden Calciumoxalats auf Kosten des Chlorcalciums vermehren. Dem ist jedoch keine Rechnung getragen worden, denn es ist die Bestimmung des Chlors unterlassen worden, welche unter diesen Umständen unerlässlich war, und welche einen Maassstab für das Vorhandensein von freier Säure in dem Salze gegeben haben würde. Schon aus diesem Grunde muss die Analyse als mangelhaft bezeichnet werden, sie trägt aber möglicherweise noch eine zweite Fehlerquelle in sich durch den Zusatz von Ammon zu dem mit Wasser behandelten Salze; war ein solcher durch die saure Reaction der Flüssigkeit geboten, so musste diesem Umstande Rechnung getragen werden, sonst aber konnte er nur schädlich sein durch Veranlassung zu einer Bildung von Calciumcarbonat auf Kosten des Chlorcalciums.

Ferner ist auch die Beschreibung des fraglichen Doppelsalzes mangelhaft, denn sie beschränkt sich auf Folgendes: „Dieses Salz „wird immer in schuppigen Krystallmassen erhalten, genau wie die- „selben von K. Schmidt beschrieben worden sind.“ Es wird also hauptsächlich auf K. Schmidt's Beschreibung hingewiesen, dieser sagt aber an der citirten Stelle (Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. 61, pag. 307) nichts weiter hierauf bezügliches als: „Löst man „frischgefälltes Kalkoxalat in Salzsäure und überlässt diese Lösung „der Verdunstung bei 30° bis 40° C., so sieht man grosse rhombi- „sche, dem Cholsterin täuschend ähnliche Tafeln von 90° 33'. „Diese sind wahrscheinlich ein saures Oxalat mit Wasser.“ Alles weitere bezieht sich nur auf die Krystalle von Calciumoxalat, in welche diese Tafeln zerfallen, sowohl wenn die Säure verdunstet, als auch wenn man auf den dem Zerfallen nahen Krystall allmälig Wasser bringt. Dieses von K. Schmitt beobachtete Zerfallen seiner Tafeln in einen Trümmerhaufen zahlreicher Quadratoctaëder ist aber gerade charakteristisch für mein altes Doppelsalz, und da K. Schmidt's Tafeln mit letzterem auch durch den gleichen Werth der Winkel übereinstimmen, so leidet es wohl keinen Zweifel, dass sie nicht, wie er selbst meint, ein saures Oxalat mit Wasser, sondern nichts anderes, als mein altes Doppelsalz sind.

Schliesslich kann ich noch des Umstandes nicht unerwähnt lassen, dass sich in der bereits am Anfange dieser Abhandlung ci-

tirten Vorschrift der Herren Souchay und Lenssen zur Bereitung ihres Doppelsalzes ein Fehler in eine der Zahlenangaben eingeschlichen haben muss, denn man kann Salzsäure von 1,20 spec. Gew. nicht bis 100° C. erwärmen (versteht sich unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie es nicht anders gemeint sein kann), da den Angaben Daltons zufolge eine Säure von nur 1,19 spec Gew. schon bei + 60° C. kocht.

---

## Ueber chemische Affinität.

Von *J. Löwenthal.*

(Eingesandt am 28. Sept. 1864).

Seit längerer Zeit mit der Prüfung der von Lenssen aufgestellten Theorie der Oxydations- und Reductionsanalysen beschäftigt (Siehe Erdmann's Journal Bd. 78 S. 193 Bd. 81 S. 276 Bd. 82 S. 293) will ich in Folgendem, da Mangel an Zeit meine ganze Untersuchung zu Ende zu führen mich verhinderte, die Resultate veröffentlichen, welche sich auf den letzteren Theil meiner Prüfung der Arbeit von Lenssen beziehen.

Ich sehe mich desshalb dazu besonders veranlasst, weil Lenssen's Anschauungsweise auch anderweitige Vertreter findet, und eigentlich dem Berthelot'schen Gesetze entlehnt ist.

Am a. O. Bd. 80 S. 300 sagt Lenssen: Die chemischen Affinitäten, unterstützt durch die Cohäsion und Elasticität. Dann fährt Lenssen fort: In allen Fällen, wo bei der Oxydation ein unlösliches Product aus dem Wirkungskreise der chemischen Verwandtschaften eliminirt wird, findet eine Modification der Oxydation statt.

Diese höchst sonderbare Auffassung des chemischen Wirkungskreises findet man, wie gesagt, noch öfters vertreten. Warum soll ein Körper aus dem chemischen Wirkungskreise heraustreten, weil er unlöslich in Wasser ist. Sind nicht viele kohlensaure Salze und sämmtliche Metalle in Wasser unlöslich und werden dennoch von den geeigneten Säuren gelöst? Ist ein in einer Flüssigkeit niedergefallener Körper in messbarer Entfernung von der Flüssigkeit? Nein. Wenn man zu einer Sublimatlösung auf je 2 Aeq. dieses

Salzes ein Aeq. Zinnchlorür fügt, so fällt alles Sublimat als Calomel aus: jetzt ist Stillstand, weil das gebildete Zinnchlorid auf das Calomel nicht einwirken kann. Wird aber noch mehr Zinnchlorür hinzugesetzt, so ist das ganz unlösliche Calomel keineswegs vor weiterer Zersetzung geschützt. Gmelin sagt Bd. 1 S. 143, Berthelot legte nur zu geringes Gewicht auf die Affinitätsgrösse und ein viel zu grosses auf die Menge, in welcher die Stoffe auf einander einwirken, und auf den Einfluss der Cohäsion und Elasticität. Er nahm mit Unrecht an, ein sich in fester Gestalt ausscheidender Stoff trete aus der chemischen Wirkungssphäre.

Das scheint mir sehr klar und richtig zu sein, und dennoch findet man häufig Angaben, welche dem gänzlich widersprechen. So sagt Mohr in seiner Titrirmethode 2te Aufl. S. 271 bei der Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium. Die Ausscheidung des Jods beruht weniger auf einer mangelhaften Affinität zum Kupfer als in der Unlöslichkeit des Kupferjodürs, wodurch die Hälfte des Jods nothwendig ausser der Verbindung gesetzt wird.

Das würde eine ganz neue Betrachtungsweise über einen Körper sein, der nicht existirt. Hiernach dürfte sich auch kein Quecksilberchlorid bilden, indem das Quecksilberchlorür dem Kupferjodür in Unlöslichkeit gewiss nicht nachsteht. Mohr ist aber nicht der Erfinder dieser Art von Beweisführung. Denn wir finden schon bei Dr. Wilhelm Held in seiner Schrift: Die Fundamental-Eigenschaften des Sauerstoffs und Wasserstoffs (Berlin 1861) S. 38. Nur ein Blei- und Silberchlorid sind nicht bekannt. Diese können sich wahrscheinlich nicht bilden, weil die grosse Cohäsion des Chlorürs prädisponirend zersetzend wirkt und im Bildungsmoment das Chlorid schon zerstört. In derselben Schrift findet sich auch oft die Ausfällung oder vielmehr das Niederfallen eines Körpers als sich der chemischen Affinität entziehend angegeben, wobei nebenher bemerkt Held zuweilen mit sich im Widerspruch ist. So sagt derselbe z. B. S. 26: Wird metallisches gefälltes Blei mit Terpentinöl übergossen, so entsteht gelbe Färbung und in 24 Stunden ist das Blei in rothe Flocken verwandelt, die später durch Reduction in eine weisse Harzbleioxydverbindung übergehen.

Dagegen S. 41: Würde sich die rothe Verbindung ($PbO,PbO_2$) nicht sogleich durch Niederfallen der reducirenden Wirkung des oxydirten Terpentinöls entziehen, so würde sie sogleich zu Oxyd reducirt werden. S. 26 finden wir verschiedene Oele mit Bleiessig behandelt, welche theils einen rothen Niederschlag bilden, theils bleibt der rothe Körper in Lösung, wie z. B. beim Galbanumöl und Dillöl. Wir haben also Ausfällung und dennoch Reduction, Ausfällung und keine Reduction; Lösung und keine Reduction. S. 29 sagt Held: schwefligsaures Kupferoxydul fein gerieben und gebeutelt, bedeckt sich unter Terpentinöl nach 6 bis 8 Wochen mit einer grünen Masse, aus welcher man durch Auskochen kleine Kupfervitriolkrystalle in einigermassen wägbarer Menge erhalten kann. Hier dürfte die Frage erlaubt und berechtigt sein, welcher Unterschied findet statt, ob man einen Körper auf den Boden eines Gefässes legt und eine Flüssigkeit darüber schichtet, oder ob in einer Flüssigkeit ein Körper zu Boden fällt?

Ich kann daher nicht einsehen, was Dr. Held veranlasste, so oft von einem Entziehen der chemischen Wirkung durch Niederfallen, in seiner Schrift zu reden.

Ich kehre zu Lenssen's Arbeit zurück, dieser sagt: S. 301: Die Kupferoxydlösung ist übrigens das einzige Oxydationsagens, durch welches der Effect der Cohäsionskraft schlagend erwiesen werden kann. S. 303 stellt Lenssen folgendes Schema nach seinen Versuchen auf:

| | Auf $CuO + NaO$ | Auf $CuO$ + Ammon. |
|---|---|---|
| Nr. 1 | $AsO_3$ wirkt reducirend | wirkt nicht ein |
| Nr. 2 | $SnO$ wirkt reducirend | wirkt nicht ein |
| Nr. 3 | $FeO$ wirkt reducirend | wirkt reducirend |
| Nr. 4 | $MnO$ wirkt reducirend | wirkt nicht ein. |

Lenssen sagt: bei 1, 2 und 4 ist es demnach allein die Cohäsion, welche den Oxydationsprocess einleitet.

Meine Versuche bestätigen keineswegs diese Angaben. Setzt man der weinsauren alkalischen Kupferlösung eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron zu, so wird sie auch von der arsenigen Säure reducirt, man kann aber anhaltend kochen, ohne

dass Kupferoxydul ausgefällt wird. Ueber die Frage, welche Salze sich noch wie das essigsaure Natron verhalten, so wie über den inneren Hergang behalte ich mir vor, demnächst Nachricht zu geben.

Bei Nr. 2 habe ich gefunden, dass die Reduction sofort bei der Mischung geschieht, das Ausfallen erst später, also steht ersteres mit letzterem in keiner Verbindung. Man müsste denn die chemische Reaction zu einem Propheten stempeln und sagen, die Reduction findet desshalb statt, damit der Körper später ausfallen könne. Die Ausführung des Versuches geschah in dieser Weise: zu Kalilösung mit etwas weinsaurem Kalinatron versetzt, wurde Zinnlösung gegeben, zu dieser klaren Lösung sodann eine amoniakalische Kupferlösung. Bei Nr. 4 findet die Reduction ebenfalls sofort statt, die Flüssigkeit bleibt aber mehrere Stunden klar, mit gelbbräunlicher Farbe, wenn man folgendermassen verfährt: zu kaustischem Kali wird weinsaures Kalinatron gegeben und etwas Ammoniak, (letzteres scheint wesentlich zu sein), hierzu eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul. Andererseits macht man eine Kupferammoniaklösung mit etwas weinsaurem Natronkali versetzt, giebt beide Lösungen zusammen, mischt sie gut und entzieht sie sofort dem Contact der Luft, indem man sie in ein Fläschchen mit gut schliessendem Glasstopfen füllt. Ich glaube, dass ich hiermit aufs vollständigste bewiesen habe, dass der obige Ausspruch Lenssen's unbegründet ist. Ferner glaube ich aber auch im Allgemeinen darauf hingewiesen zu haben, dass ein erhaltener Niederschlag durchaus nicht dazu berechtigt zu sagen, die chemische Reaction sei nur in Folge der Ausscheidung vor sich gegangen. Mit anderen Worten, die Cohäsion ist ein äusserst problematisches Hilfsmittel für chemische Affinitäten.

Hier hat Berthelot gewiss die Wirkung für die Ursache angesehen. Niemand glaubt in einer schwefelsauren Natronlösung erst die Krystallisation abwarten zu müssen, um überzeugt zu sein, dass er wirklich dieses Salz in Händen habe. Ist es aber mit Chlormagnesium gemischt, dann wartet der Chemiker bei niedriger Temperatur die Krystallisation ab und sagt erst dann, es ist Glaubersalz. Ferner sagt er, dieses hat sich gebildet, weil es bei dieser niedrigen Temperatur das unlöslichste von beiden Salzen

ist; ohne vielleicht jemals darauf einzugehen, ob nicht bei dieser Temperatur die Affinität zwischen $SO_3$ und NaO die grösste sei, das Auskrystallisiren nicht die Ursache, sondern die Wirkung hiervon sei, da doch vielleicht die Bildung von $NaO,SO_3$ erst stattfinden muss, bevor sich die Krystalle bilden können.

Das Hilfsmittel ist sämmtlichen Analytikern bekannt, dass, wenn man nur eine kleine Quantität eines Stoffes nachzuweisen hat, welcher ein schwerlösliches Salz bildet, man mit einem Glasstabe das Glas, in welchem man den Niederschlag hervorrufen will, zerkratzt, dann an diesen beschädigten Stellen sich der Niederschlag zuerst zeigt. Ich kann mir nicht denken, dass der Chemiker, wenn er sein Glas zerkratzt, damit der Affinität zu Hilfe kommen will, sondern doch nur dem bereits gebildeten sehr verdünnten Salze das Ausscheiden in fester Form zu erleichtern strebt. Wenn diese hier ausgesprochene Ansicht die richtige ist, so wäre für viele Salze die Cohäsion als Affinität beseitigt.

Eine nicht weniger problematische Hilfsaffinität, wie die Cohäsion ist die Elasticität. Zu sagen, wenn man kohlensauren Kalk mit Salzsäure zersetzt, die Kohlensäure werde flüssig und unlöslich, folglich der chemischen Affinität entzogen, das scheint mir ein sonderbarer Schluss zu sein! Wie ist es aber, wenn die flüssige Kohlensäure nicht so unlöslich ist? Nach G. Gore (Erdmann's Journal Bd. 88 S. 382) ist die flüssige Kohlensäure sehr begierig Wasser aufzunehmen, indem sie dem Kupfer- und Eisenvitriol das Krystallwasser entzieht. Wäre die Elasticität wirklich ein Hilfsmittel der Affinitäten, so müsste die Essig- und Citronensäure die schweflige Säure als eine sehr flüchtige Säure austreiben. Gerade das Gegentheil findet aber statt. Die flüchtige schweflige Säure treibt die andern aus, ohne dass etwas ausgeschieden oder entfernt wird. Die Versuche wurden auf folgende Art ausgeführt:

a) 10 Gramm zweifach kohlensaures Natron wurden in einen engen Messcylinder gethan, Wasser darauf gegeben, bis das ganze 60 C.C. einnahm. Jetzt wurde gut gewaschene schweflige Säure so lange eingeleitet, bis die Blasen eben so gross auf der Oberfläche der Flüssigkeit zerplatzten, wie sie unten einströmten. Das

wurde für sämmtliche Versuche als Merkmal der Sättigung angenommen.

Jetzt wurde die erhaltene Flüssigkeit auf 500 C.C. verdünnt und sofort mit Jodlösung austitrirt.

b) 10 Gramm desselben zweifach kohlensauren Natrons wurden wieder in demselben Messcylinder mit Eisessig und Wasser übersättigt, sodann auf 60 C.C. gebracht und ferner behandelt wie a.

c) 10 Gramm desselben zweifach kohlensauren Natrons wurden wieder in denselben Cylinder mit 8 Gramm krystallisirter Citronensäure versetzt, und nach und nach Wasser hinzugefügt, bis alles in Lösung war. Jetzt wurde wieder auf 60 C.C. gebracht und verfahren wie bei a und b.

d) 60 C.C. Wasser wurden ebenso mit schwefliger Säure gesättigt und behandelt wie die drei vorhergehenden.

5 C. C. von a verlangten bei wiederholtem Titriren immer 30 C.C. Jodlösung.

5 C.C. von b verlangten immer 32 C.C. Jodlösung, 5 C. C. c verlangten immer 31 C.C., endlich d verlangte für 5 C.C. 18 C.C. Jodlösung

Die Jodlösung selbst verlangte auf 30 C.C. 32,5 C.C. unterschwefligsaures Natron, letzteres 24,8 Gramm im Liter.

Es war ganz gleich, ob a für sich titrirt wurde, oder ob ihm erst Essigsäure hinzugesetzt war. Die zu titrirenden 5 C.C. wurden immer in einen Liter Wasser gegeben. Die Rechnung ergiebt dass die ganze Flüssigkeit von a an $SO_2$ 10,25 Gramm enthielt, b enthielt 10,93 Gramm, c 10,59 Gramm, endlich d 6,15 Gramm, letzteres entspricht stark $^1/_{10}$ des Gewichts des angewandten Wassers. Thomson giebt $^1/_{11}$ bei 16° C. und Fourcroy und Vauquelin $^1/_7$ bei 5° an. Gmelin Bd. I S. 618.

Da 10 Gramm $NaO,2CO_2 + HO$ in dem Verhältniss von 84,2 : 64 = 7,61 Gramm $SO_2$ verlangt, um in zweifach saures Salz überzugeben, so bleibt, als in Lösung sich befindende freie $SO_2$ in a 2,63 in b 3,32 und in c, 2,97 Gramm.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass in b und c sämmtliche Säure ausgetrieben war, indem in beiden noch etwas mehr gelöste freie $SO_2$ enthalten war, als in a. Sämmtliche Flüssigkei-

ten rochen noch stark nach $SO_2$, nachdem sie auf 500 C.C. gebracht waren. Ich bin beschäftigt, die Versuche mit andern Säuren anzustellen.

Eine erst kürzlich erschienene Arbeit beweist, dass ein ausgeschiedener Körper nicht dem Wirkungskreise der chemischen Affinitäten entrückt wird. Städel fand (Zeitschrift für analytische Chemie zweiter Jahrgang S. 182) dass wenn man Bleiessig und Gypslösung zusammengiesst, sich sofort ein Niederschlag bildet aus schwefelsaurem Bleioxyd und Bleioxyd bestehend. Wird jetzt sofort filtrirt, so ist das Filtrat sauer, lässt man aber Flüssigkeit und Niederschlag einige Zeit zusammen stehen, so nimmt erstere alkalische Reaction an, ohne Zweifel dadurch, dass von dem zuerst ausgefällten PbO wieder etwas aufgelöst wird.

---

Vorstehende Arbeit ist bereits vor längerer Zeit niedergeschrieben; ich finde jetzt, dass die darin enthaltene Ansicht grössten Theils ganz in demselben Sinne schon veröffentlicht war. Ich stehe doch nicht an, meine Arbeit zur Oeffentlichkeit zu bringen, weil ich neue Beweise bringe und weil in besagter Schrift der Elasticität nicht erwähnt wird. Diese so eben erwähnte Schrift befindet sich in: Lehrbuch der chemischen und physikalschen Geologie von Gustav Bischof. Erster Band zweite Auflage S. 124 und 125.

Dieser Gelehrte sagt:

In chemischen Fabriken hängt man in die grossen Krystallisirgefässe Rechen, oder man zieht Fäden quer durch dieselben, um den sich bildenden Krystallen mehr Anhaltspunkte zu gewähren. Die Anziehung liquider Körper durch feste ist eine allgemein bekannte Erscheinung, die sich in der Ebbe und Fluth am grossartigsten zeigt. Dass aber durch diese Anziehung aufgelöste Stoffe ausgeschieden, mithin durch mechanische Kräfte chemische Wirkungen hervorgebracht werden sollten, ist nicht denkbar. Die Glasstäbe, die Rechen und Fäden, welche als Krystallisationsmittel dienen, können nur in sofern Krystallisation hervorrufen, als

sie die Attraction schon gebildeter Krystallmoleküle bewirken.

Anhang.

Herr Friedrich Kessler in Iserlohn theilte mir brieflich mit, dass der Angabe Lenssen's entgegen das SnO die ammoniakalische Kupferlösung doch reducire, nur müsse dabei die Luft abgeschlossen sein. Die Reduction finde unter Ausscheidung von $SnO_2$ statt. Diese Beobachtung Kessler's habe ich geprüft und bestätigt gefunden. Ich habe dabei noch eine sehr interessante Beobachtung gemacht, dass nämlich diese chemische Einwirkung des SnO auf das CuO einer sehr langen Zeit bedarf. Es ist mir keine andere chemische Einwirkung bekannt, welche so viel Zeit bedarf und dabei mit dem Auge so schön verfolgt werden kann, wie die in Rede stehende.

Die Zeitdauer hängt von der Quantität des SnO zum CuO ab, ist kein erheblicher Ueberschuss des erstern vorhanden, so dauert die vollständige Reduction am längsten, je mehr Ueberschuss von SnCl, desto kürzere Zeit. Sie wird ferner noch ausserordentlich verlangsamt, wenn der Lösung bedeutende Quantitäten Salmiak zugesetzt werden.

Die Versuche führte ich in dieser Weise aus: Es wurden 2 Gramm Kupfervitriol in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak stark übersättigt; andererseits 20 Gramm Weinsteinsäure in wenig Wasser gelöst, dann 1,2 Gramm Zinnsalz hinzugesetzt, und nach vollständiger Lösung ebenfalls mit viel Ammoniak übersättigt. Nun wurden beide Lösungen gemischt, und dann auf 500 C.C., theils mit Ammoniak, theils mit Wasser, gebracht. Mit der fertigen Lösung wurde eine Flasche, mit gut schliessendem Glasstopfen versehen, ganz angefüllt, eine andere ganz gleiche Flasche, in welche vorher 20 Gramm Salmiak eingefüllt waren, wurde ebenfalls gefüllt. Beide Flaschen wurden sorgfältig verschlossen und noch zur Vorsicht mit Fett verklebt. Erstere Flasche brauchte 10 Stunden zur vollständigen Entfärbung, letztere 32.

Beide Flaschen blieben klar ohne alle Fällung, nur wenn zu viel Zinnchlorür zugegen ist, bildet sich eine starke Trübung resp. Fällung, wahrscheinlich grösstentheils aus $SnO_2$ bestehend. Zuletzt

eht die wasserklare Lösung erst in eine gelbliche und später in ine schwach röthliche über. Es bedarf kaum der Bemerkung, ass die anfangs schöne blaue Farbe immer schwächer wird.

Eine Flasche mit 1 grm. Kupfervitriol, 20 grm. Weinsteinäure und 4 grm. Zinnsalz war schon nach 45 Minuten entfärbt, ach dieser Zeit war die Flüssigkeit kaum etwas opalisirend, nach 2 Stunden war starke Trübung eingetreten, so dass die Flüssigeit ganz undurchsichtig war.

Auf dieselbe Weise wurden noch Versuche mit Hinzuziehung on salpetersaurem Ammon, Chilisalpeter, Kalisalpeter, Glaubersalz nd Chlornatrium ausgeführt.

Ausser dem Salmiak verzögert auch noch das salpetersaure mmon die Entfärbung, jedoch nicht in einem so hohen Grade ie jener.

Eine Beobachtung, welche nicht ohne Interesse ist, füge ich inzu: Oeffnet man die entfärbten Gläser und lässt sie einige Zeit tehen, so bläuen sich diejenigen Flüssigkeiten, welche keinen Salzusatz erhielten, und auch diejenigen, welche Salmiak oder salpeterures Ammon hatten, jedoch beide letztere nicht immer, nicht von ben nach unten, sondern vom Boden aus herauf. Ohne Zweifel t die gebildete blaue Lösung specifisch schwerer als die entfärbte, nd sinkt sofort zu Boden, wenn sie durch Oxydation entstanden t. Diejenigen Lösungen, welche mit einem Kali- oder Natronalz versetzt sind, bläuen sich von oben nach unten.

Die Aufstellung wird jetzt ganz anders als die von Leussen ngegebene, (siehe weiter oben,) und lautet wie folgt:

| | CuO mit $\overline{T}$ u. NaO | CuO mit $\overline{T}$ und Ammon. |
|---|---|---|
| $sO_3$ | wirkt reducirend ohne allen Niederschlag | wirkt nicht reducirend. |
| SnCl | wirkt reducirend | wirkt reducirend |
| FeO | wirkt reducirend | wirkt reducirend |
| InO, | wirkt sofort reducirend ohne gleichzeitige Fällung bei Luftabschluss | wirkt nicht reducirend. |

Repetitorium der Chemie für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten von S. Ruchte. München bei E. Gummi. 1863.

Es kommt bei einem Buche, wie das vorliegende, hauptsächlich darauf an, dass es in möglichster Kürze alles Wissenswerthe klar und übersichtlich, ohne Weitschweifigkeiten, zusammenstelle.

Das ganze Repetitorium besteht aus 71 Fragen, wie dieselben an sehr vielen Universitäten bei den philosophischen Prüfungen der Mediciner üblich sind und es ist desshalb auch wohl zum Theil zu entschuldigen, dass der Verf. diese Fragen mehr nach dem System eines solchen Examens, als nach dem der Wissenschaft geordnet hat.

Der Verf. hat, wie er in der Vorrede sagt, seine Collegienhefte als Grundlage für das Buch benutzt, und dasselbe scheint auch in der That alle die Mängel und schwachen Seiten geerbt zu haben, welche ein schon vor mehreren Jahren nachgeschriebenes Collegienheft an sich trägt. So finden wir, um nur einige Beispiele anzuführen, bei dem Ozon auf S. 322 die längst verlassene Annahme einer hydrogenigen Säure, $HO_3$, die bei der galvanischen Zersetzung des Wassers auftrete, die der Verf. aber Ozon nennt, während er dem durch den elektrischen Funken entstehenden Ozon diesen Namen abspricht und es modificirten Sauerstoff nennt, „und man kann annehmen, dass in dem Ozon $HO_3$ diese Modification des Sauerstoffs mit Wasserstoff verbunden ist, woraus sich die ähnliche Wirkung der aus trocknem Sauerstoffgas und der durch den galvanischen Strom erzeugten Substanz erklären liesse." Für die Knallsäure finden wir noch die alte Annahme, dass sie eine 2basische Cyansäure sei, $Cy_2O_2$, 2HO.

Eine andere veraltete Hypothese, die sich an verschiedenen Stellen des Buches angewandt findet, ist die prädisponirende Verwandtschaft, womit z. B. die Zersetzung kohlensaurer Alkalien durch Phosphor in Kohle und phosphorsaures Alkali (S. 316), die Entwicklung des Wasserstoffs aus Zink und verdünnter Schwefelsäure (S. 7) und die Bildung der Salpetersäure in den Salpeterplantagen (S. 6) erklärt wird.

Die einzelnen Fragen sind durchaus nicht — ihrem Stoff ent-

sprechend — gleichmässig behandelt; während die einen eine offenbare Unzulänglichkeit und allzugrosse Kürze zur Schau tragen, sind wieder andere mit der alle Details umfassenden Ausführlichkeit eines Lehrbuches beantwortet, die mitunter in Weitschweifigkeit ausartet. — Die IXte Frage. Charakteristik der Säuren etc. (S. 33) enthält die Erklärung: „Eine einbasische Säure ist eine solche, deren Hydrat oder Salz unter allen Umständen aus 1 Aeq. wasserfreier Säure und 1 Aeq. Wasser oder Salzbasis besteht.“ Ebenso enthalten eine 2basische 2 und eine 3basische Säure 3 Aeq. Wasser. Das ist die ganze Charakteristik der mehrbasischen Säuren; es ist weder von den Gründen, die überhaupt die Annahme mehrbasischer Säuren erheischen, noch von den allgemeinen Eigenschaften dieser Säuren die Rede.

Die Xte Frage (S. 35): „Was versteht man unter einem Aequivalent Säure und unter einem Aequivalent Basis?“, eine Frage, die bekanntlich bei manchem Examencandidaten Scrupel erregt, ist wörtlich folgendermassen beantwortet: „Ein Aequivalent Basis ist diejenige Menge, welche 1 Aequivalent Sauerstoff enthält. — Unter einem Aequivalent Säure versteht man diejenige Menge, welche 1 Aequivalent Sauerstoff der Basis zu sättigen im Stande ist. Mehrbasische Säuren, wie z. B. die Phosphorsäure und mehrsäurige Basen, z. B. Eisenoxyd enthalten in einem Atom mehrere Aequivalente basischer oder saurer Theilchen.“

Wie ungenügend diese Erklärung ist, liegt auf der Hand.

Die XVte Frage: „die Eigenschaften des Arseniks, der arsenigen und Arsen-Säure, des Auripigments, Realgars und die Entdeckung in Vergiftungsfällen“ ist für die Wichtigkeit, welche überall dieser Frage beigelegt wird, viel zu dürftig beantwortet. Mit keiner Silbe wird die Existenz eines Arsenwasserstoffs, noch viel weniger dessen Eigenschaften angegeben, Verf. sagt nur, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat bringt und dann mit der entzündeten Wasserstoffflamme Arsenflecke auf einer kalten Porzellanfläche erzeugt. Wie man diese Flecken als wahre Arsenflecken erkennt und wie man sie von Antimonflecken unterscheidet, davon findet sich keine Spur; es ist überhaupt nicht einmal angedeutet, dass das Antimon ebenfalls Spie-

gel geben kann, weder beim Arsen, noch bei der ausschliesslich das Antimon behandelnden XXIIIten Frage.

Wie das Arsen und seine Verbindungen nicht erschöpfend dargestellt sind, so ist die XIVte Frage über das Wasser um so ausführlicher behandelt. Während der Verf. es nicht der Mühe werth erachtet, den Marsh'schen Apparat näher zu beschreiben, resp. den Vorgang in demselben zu erörtern, verbreitet er sich mit der peinlichsten Gewissenhaftigkeit über einen Destillirapparat für Wasser und über das Abdampfen von Salzlösungen, was sich Alles mit ein paar Worten und wie es mir scheint auch ohne Zeichnungen abmachen liess. — In der XXXVIIIten Frage über den Wein meint man eher ein Lehrbuch der angewandten Chemie, als ein Repetitorium vor sich zu haben, wenigstens glaube ich, dass in einem Examen nicht leicht nach den Krankheiten und Ausartungen eines Weines oder deren Ursachen oder gar nach dem Düngermaterial des Weinstocks gefragt werden wird.

Einen sehr störenden Einfluss üben in dem Buche die sehr häufigen Wiederholungen eines und desselben Gedankens. Der Verf. erinnert sich angenscheinlich nicht mehr, dass er das Betreffende schon einmal gesagt hat und bringt es daher beinahe mit denselben Worten an einer Stelle weiter unten. Bei dem Murexid giebt er z. B. auf S. 264 ungefähr dieselben Eigenschaften noch einmal an, welche er auf S. 263 schon aufgeführt hat.

Ebenso findet sich in dem Buche eine Menge von Widersprüchen. Ich führe beispielshalber nur Folgendes an: Auf S. 4 sagt Verf., dass sich der Salpeter beim Erhitzen zersetzt, so dass O frei wird, „wobei zugleich ein Theil Stickstoff entweicht und Stickstoffoxyd-Kali im Rückstand bleibt;" auf S. 73 ist die Zersetzung eine andere: „Stark erhitzt, wird er zersetzt, indem zuerst Sauerstoffgas, dann Stickoxyd entweicht und zuletzt nur Kali zurück bleibt." Noch anders endlich ist die Zersetzung auf S. 286. „Erhitzt man die salpetersauren Alkalien und steigert dabei allmälig die Temperatur, so verwandeln sie sich anfangs unter Entwicklung von Sauerstoff in salpetrigsaure Salze, die in höherer Temperatur wieder zerlegt werden und dabei Stickstoff und Sauerstoff verlieren."

Schon diess Eine Beispiel zeigt, dass in dem Buche auch offenbare Unrichtigkeiten vorkommen und zwar eine erhebliche Anzahl. In der schon einmal erwähnten Frage über das Arsen giebt Verf. auf S. 64 eine 3te Art der Nachweisung an, die darin besteht, „dass man das Arsenik in gelbes Schwefelarsenik verwandelt“, diess durch $BiO_3$ in $AsO_3$ übergeführt, indem man „so lange $BiO_3$ hinzusetzt, bis dasselbe nicht mehr schwarz wird, worauf dann alles Schwefelarsenik in arsenige Säure übergeführt wurde — die Flüssigkeit abdampft, glüht, Salzsäure hinzusetzt und endlich ebenfalls dem Marsh'schen Apparat übergiebt. „Hat der Verf. vielleicht schon einmal eine Nachweisung des Arsens nach dieser Methode vorgenommen?

Nach S. 14 kommt freier Schwefel in den Hühnereiern vor, S. 19 ist der amorphe Phosphor ein Oxyd des Phosphors, S. 20 bildet sich Phosphoroxyd $P_2O$ beim Verbrennen von P unter Wasser, unter gleichzeitiger Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. S. 140 giebt Schwefelammonium in Silbersalzen einen schwarzen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag u. s. w. u. s. w. Kurz, überall finden sich solche Fehler und wo dieselben nicht vorkommen, werden sie reichlich durch Unachtsamkeits- und Druckfehler ersetzt, was sich besonders bei den Formeln und Gleichungen bemerkbar macht. Jodkalium wird S. 75 aus einer Eisenlösung gemacht, die man mit Jod versetzt und dann mit $KO,CO_2$ fällt Auf S. 79 bei der Alkalimetrie werden Kali und Natron fortwährend verwechselt, S. 226 ist die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2(HO, SO_3) + 14HO$ als zweifach kohlensaures Chinin angegeben.

Inconsequenzen finden sich mehrere in dem Buche. Durch die überstrichenen lateinischen Buchstaben bezeichnete man bisher allgemein eine wasserfreie organische Säure. Während der Verf. in dieser gewöhnlichen Bedeutung durch $\overline{M}$ die wasserfreie Aepfelsäure (Aepfelsäure $= \overline{M} + 2HO$) bezeichnet, bedeutet $\ddot{O}$ bei ihm die krystallisirte Säure: „$\ddot{O} = C_2O_3 + 3HO$;“ $\overline{T}$ die wasserfreie Säure mit 1 Atom Wasser (Weinsäure $= \overline{T} + HO$) und bei

der Benzoesäure gar auf einmal das Radical Benzoyl, (Benzoësäure-$\overline{Bz}$O,HO).

Die homologen Reihen, welche so sehr geeignet sind, dem Schüler einen Ueberblick über ganze Gruppen von Körpern zu geben, scheint Ruchte gar nicht zu kennen, da er sie weder bei den Säuren, noch bei den Alkoholen irgendwie erwähnt. Unter fetten Säuren versteht er nur die nicht unzersetzt flüchtigen, scheint aber auch die Oelsäure zu den fetten Säuren zu rechnen.

In der LXIten Frage: „Definition der Salze" beschränkt sich der Verf. darauf, zu sagen, dass man neutrale, saure und basische Salze unterscheidet und dass diese Unterscheidung auf das Verhalten gegen Lackmus basirt ist. Er verbreitet sich dann weitläufig über die Natur dieses Farbstoffs und seine Wirkung und obgleich er selbst eingesteht, dass die Erkennung der Salze mittelst desselben nur eine relative ist, findet sich weder eine Definition der 3 Arten von Salzen, noch die stöchiometrischen Verhältnisse derselben; Doppelsalze erwähnt er gar nicht. Wo er von dem Wassergehalt der Salze spricht, erwähnt er wohl verwitternde, aber keine zerfliesslichen Salze. — Schliesslich behandelt er noch die „Einwirkung der Elektricität", die er kurz so charakterisirt, dass er sagt: „Starke Ströme können eine sehr weit gehende Zersetzung, selbst bis zu den Elementen herbeiführen, während schwache Ströme nur eine Spaltung in Säure und Basis bewirken." — Ich möchte wissen, wie der Verf. nach dieser Erklärung die Galvanoplastik auffasst, bei der doch nur schwache Ströme aus Kupfersalzen das Metall abscheiden.

Der Raum erlaubt es nicht, weiter auf das Buch einzugehen, und ich glaube, das Angeführte ist hinreichend, zu zeigen, dass der Verf. die Aufgabe, die er sich gestellt, nicht zur Genüge gelöst hat; wenigstens zeigt eine nähere Durchsicht des Buches, dass die „Sorgfalt und Liebe", womit der Verf. „zu Werke gegangen zu sein sich bewusst ist", an vielen Stellen keine allzugrosse war. — Mit Recht sagt er in der Vorrede, „dass der vorliegende Leitfaden ein gründliches Studium tief eingehender Compendien keineswegs ausschliesst." Wenn aber der Leser ein Lehrbuch zur Prüfung des in dem Leitfaden enthaltenen vor sich haben muss, da sich, wie erwähnt, Widersprüche und offenbare Unrichtigkeiten in demselben finden, so wird er lieber das Lehrbuch allein benutzen und das Repetitorium bei Seite legen.

Heidelberg. Dr. C. Huber.

# Untersuchungen über das chemische Verhalten der mehrbasischen Radicale, insbesondere ihre Verbindungsfähigkeit mit Hydroxyl (HO) [1].

Von *A. Semenoff* aus Moskau.

Zweite Abhandlung.

In einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. VII, 129) habe ich angegeben, dass ich mir die Aufgabe gestellt habe, das Verhalten der mehratomigen Alkoholradicale einem genaueren Studium zu unterwerfen, und besonders eine allgemeine und leichte Methode aufzufinden, nach welcher man an die Stelle der mit diesen Radicalen verbundenen anderen Elemente und Reste Hydroxyl (OH) einzuführen im Stande wäre, um so zu der Synthese der drei und mehratomigen Alkohole aus jeder homologen Reihe zu gelangen.

Wie ich schon damals anführte, habe ich wegen leichterer Zugänglichkeit des Materials, die Aethylreihe als Ausgangspunkt meiner Untersuchung gewählt, und versucht, ob durch Einwirkung von *Monobromäthylenbromür* auf fettsaure Salze sich nicht Isomere der homologen Glyceride darstellen liessen. Und wiewohl es die Untersuchungen von Berthelot und Wurtz über das Propylglycerin festgestellt hatten, dass das Monobrompropylenbromür $C_3H_5Br,Br_2$ kein Glycerin liefert, so sah ich mich durch die vollständig dem widersprechenden Angaben von Bauer über die Bildung des Amylglycerins aus *Monobromamylenbromür* $C_5H_9Br,Br_2$, dennoch veranlasst, einen derartigen Versuch anzustellen. Durch Einwirkung von Monobromamylenbromür auf essigsaures Silber erhielt Bauer (diese Zeitschr. IV, 602) bekanntlich das Diacetomonobromhydrin des Amylglycerins nach folgender Reaction:

$$\begin{matrix} C_5H_9Br \\ Br_2 \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\Big\} O\right) = \begin{matrix} C_5H_9Br \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\Big\} O_2 + 2AgBr.$$

und aus diesem durch Kali das Amylglycerin:

1) H = 1, O = 16, C = 12.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = KBr + \left.\begin{matrix}C_5H_9\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Dabei bildet sich zuerst das Monobromhydrin des Amylglycerins, welches dann in Glycerin und KBr sich umsetzt.

Ich habe in der Aethylreihe einen ganz analogen Weg eingeschlagen in der Voraussetzung, dass auch hier die Reactionen in derselben Weise verlaufen werden und dass bei der Einwirkung von Monobromäthylenbromür auf essigsaure Salze ein Acetobromhydrin, oder ein ihm isomerer Körper, entstehen muss nach folgender Gleichung:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3Br\\Br_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_3Br\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NaBr$$

oder

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3Br\\Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3Br_2\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}O + NaBr.$$

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Reaction verlauft aber in der Weise, dass nur ein Aequivalent Brom durch $C_2H_3O,O$ ersetzt wird, also nach der zweiten Gleichung und dass sich dabei ein Körper von der Zusammensetzung des Acetodibromhydrins der Aethylreihe, aber nicht des Diacetobromhydrins bildet. Es ist mir wenigstens bis jetzt noch nicht gelungen, das zweite Aequivalent Brom auch durch $C_2H_3O,O$ zu ersetzen. Die Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt.

Das nach der von mir schon früher beschriebenen Methode dargestellte Monobromäthylenbromür wurde bei mehreren Versuchen mit 1, 2 und 3 Aequivalenten von vollständig trockenem essigsauren oder valeriansauren Natron gemischt, mit einer zur Lösung nöthigen Menge absolutem Alkohol übergegossen und in einem dickwandigen zugeschmolzenen Ballon im Wasserbade mehrere Tage auf 100° C. erhitzt. Die Reaction verlauft ganz glatt, und es bilden sich keine Gase. Als sich kein NaBr mehr ausschied, wurde der Ballon geöffnet und die alkoholische Lösung der Destillation unterworfen. Dabei wurde die Vorlage mit einem Uförmigen Rohre luftdicht verbunden, welches Bimsstein und Schwefelsäure enthielt. Das Destillat war dabei vollständig neutral,

trübte sich auf Zusatz von Wasser und wurde nach und nach stark sauer. Bei Zusatz von mehr Wasser schied sich eine in Wasser unlösliche schwere Flüssigkeit aus, die nach dem Waschen und Trocknen mit CaCl bei der Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigte und ohne Zersetzung für sich nicht destillirbar war. Das Destillat enthielt freie Essigsäure und Valeriansäure je nach dem essigsaures oder valeriansaures Salz bei der Reaction angewandt wurde.

Wenn man das Destillat mit $Na_2CO_3$ wascht, um die freie Säure zu entfernen, so tritt die saure Reaction nach einiger Zeit bei Gegenwart von Wasser wieder auf. Dabei nimmt das Volum der in Wasser unlöslichen Flüssigkeit immer ab. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser und $Na_2CO_3$ erhält man schliesslich eine Flüssigkeit, die nicht mehr sauer reagirt und deren Volum sich nicht mehr verringert. Diese Flüssigkeit wurde getrocknet im Strome trockner $CO_2$, destillirt und einer Analyse unterworfen, wobei 0,339 grm. Substanz 0,1619 grm. $CO_2$ und 0,0496 grm. $H_2O$ lieferten, woraus sich folgende Resultate ergeben:

für die Formel $C_2H_2Br_2$

| berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|
| $C_2$ | — 12,90 | C | — 13,02 |
| $H_2$ | — 1,07 | H | — 1,62 |
| $Br_2$ | — 86,03 | Br | — |
| | 100,00. | | |

Bei Gegenwart von Luft verwandelt sich dieses Dibromäthylen ziemlich rasch in eine feste isomere Modification wie das schon früher von Sawitsch angegeben ist. (Diese Zeitschr. IV, 1.)

Wiewohl ich das ursprüngliche Product der Reaction von $C_2H_3Br_3$ auf $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\end{matrix}\right\}O$ wegen leichter Zersetzbarkeit nicht in einer zur Analyse geeigneten Form darstellen konnte, so überzeugte ich mich durch den Versuch, dass die freie Säure und das Dibromäthylen bei der Zersetzung dieser Flüssigkeit zu gleichen Aequivalenten auftreten. Die Reaction verläuft also in der Weise, dass sich zuerst ein Körper von der Zusammensetzung des Aceto-

oder Valerodibromhydrins bildet, und dieser zerfällt dann in freie Säure und in Dibromäthylen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Br\\Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\end{matrix}\right\}O = NaBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3Br_2\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Br_2\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_2Br_2.$$

In meiner ersten Abhandlung habe ich angegeben, dass diese Reaction so verlauft:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Br\\B_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\end{matrix}\right\}O = NaBr + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Br\end{matrix}\right\}$$

Dass sich also Acetylbromür und Valerylbromür bildet. Das Auftreten dieser Körper habe ich aber nur ein einziges Mal beobachtet und konnte seitdem nicht mehr die Bedingungen herstellen, bei welchen die Reaction in dieser Richtung verlauft, wiewohl ich über ein Kilogramm Monobromäthylenbromür zu verschiedenen Zeiten in Arbeit setzte und die Reaction über 10 mal wiederholt habe.

Ein so abweichendes Verhalten kann übrigens nicht befremden, wenn man die kürzlich von Carius (Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 173) gemachte Beobachtung berücksichtigt, dass Aethylenbromür $C_2H_4Br_2$ aus einem Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 150°—160° bei Gegenwart von Wasser in Aldehyd und HBr zerfällt, also in ein Derivat einer fetten Säure, und umgekehrt $C_2H_4Br_2$ Aethylidenbromür aus einer fetten Säure beim Erhitzen für sich Aethylenbromür liefert, ein Product aus dem Kohlenwasserstoff. Es ist also leicht möglich, dass bei dem Erhitzen von Monobromäthylenbromür $C_2H_3Br,Br_2$ bei gewissen Bedingungen auch eine analoge Isomerisirung vor sich gehet, und ich habe bemerkt, dass eine nicht vollständige Trockenheit der Materialien wie es scheint nothwendig ist, um die Bildung von Bromacetyl unter gleichzeitigem Auftreten von HBr zu veranlassen. Später bei öfterem Wiederholen des Versuches, wo vollständig trockene Substanzen angewandt wurden, habe ich nie mehr das Auftreten von Bromacetyl und HBr beobachten können, und die Reaction verlief immer in der oben angegebenen Weise.

Das Verlaufen der Reaction in der oben angegebenen Weise scheint den schon bekannten Thatsachen auch nicht zu widersprechen.

Bekanntlich giebt Bauer an, (diese Zeitschr. IV, 590) dass bei der Einwirkung von Amylenbromür auf essigsaures Kali und Silber ebenso wie bei Aethylenbromür zwei Reactionen immer nebeneinander verlaufen: 1) die Bildung von zweifach-essigsaurem Amylenglycol und 2) das Auftreten von Monobromamylen:

$$1)\quad C_5H_{10}Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr$$

und

$$2)\quad C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + KBr$$

oder bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf essigsaures Kali:

$$1)\quad C_2H_4Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O + 2KBr$$

$$2)\quad C_2H_4Br_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = C_2H_3Br + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + KBr.$$

Bei dem Bromamylenbromür und gebromten Aethylenbromür müssten in analoger Weise auch zwei Reactionen nebeneinander verlaufen:

$$1)\quad C_5H_9Br,Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr$$

$$2)\quad C_5H_9Br,Br_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = C_5H_8,Br_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + KBr$$

oder für das Bromäthylenbromür:

$$1)\quad C_2H_3Br,Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_3Br\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr$$

$$2)\quad C_2H_3Br,Br_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = KBr + C_2H_2,Br_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Bei dem gebromten Amylenbromür herrscht bekanntlich die erste Reaction gegen die zweite vor, bei dem gebromten Aethylenbromür fällt im Gegentheil die erste weg und die zweite wird vorherrschend. Das einzige abweichende Verhalten dem Aethylenbromür gegenüber besteht darin, dass indem dort das $C_5H_8Br_2$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ von vornherein frei auftreten, hier das $C_2H_2Br_2$ und die $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ sich erst als Zersetzungsproducte der Uebergangsverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3Br_2\\(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O$ bilden.

Nachdem die Versuche mit Monobromäthylenbromür wegen der leichten Zersetzbarkeit der entstehenden Producte und der Schwierigkeit das zweite und dritte Aequivalent Brom zu ersetzen nicht zu dem gewünschten Ziele führten, dachte ich mir, dass vielleicht dieselben Reactionen mit den isomeren Derivaten aus dem Aethyl bessere Resultate liefern werden als die aus dem Aethylen. Bekanntlich ist das Monochloräthylenchlorür $C_2H_3Cl,Cl_2$ (welches bei 115° C. siedet und ein spec. Gew. 1,446 besitzt) mit dem Bichloräthylchlorür $C_2H_3Cl_2,Cl$ (welches bei 75° C. siedet und ein spec. Gew. 1,372 hat) isomer aber nicht identisch. Es lag der Gedanke nahe wegen leichterer Angreifbarkeit das dem Bichloräthylchlorür entsprechende Dibromäthylbromür $C_2H_3Br_2,Br$ anstatt des Monobromäthylenbromürs $C_2H_3Br,Br_2$ den obigen Reactionen zu unterwerfen. Da aber merkwürdiger Weise wie es Caventou (diese Zeitschr. IV, 467) gezeigt hat, das einfach gebromte *Bromäthyl* $C_2H_4Br,Br$ (Siedepunkt 110°—112° C. spec. Gew. bei 0° C. = 2,135) mit dem Aethylenbromür $C_2H_4,Br_2$ (Siedepunkt = 130° C. spec. Gew. = 2,164 bei 21° C.) isomer, aber das zweifach-gebromte Bromäthyl $C_2H_3Br_2,Br$ (Siedepunkt = 187° C. spec. Gew. = 2,659 bei 0° C.) mit dem Monobromäthylenbromür $C_2H_3Br,Br_2$ (Siedepunkt = 187° C. spec. Gew. = 2,620 bei 23° C.) identisch ist, so konnte natürlich das Bromäthyl bei solchen Versuchen, wo es sich um die Prüfung des verschiedenen Verhaltens isomerer Verbindungen handelt, nicht angewandt werden. Ich war also nothwendiger Weise nur auf die Chlorverbindung angewiesen.

Ich beabsichtigte also Chloräthyl zu chloriren, das Dichloräthylchlorid $C_2H_3Cl_2,Cl$ darzustellen und es auf essigsaures Natron einwirken zu lassen. Ich setzte voraus, dass dabei ebenso wie bei $C_2H_3Br_3$ die Reaction zuerst nach folgender Gleichung verlaufen möchte:

$$C_2H_3Cl_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = NaCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O,$$

dass also dabei zuerst essigsaurer Bichloräthyläther entstehen würde, in welchem dann durch weitere Einwirkung von $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O$ es viel-

leicht gelingen könnte, die zwei Aequivalente Cl durch $C_2H_3O.O$ zu ersetzen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = \left(NaCl\right)_2 + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_2H_4}\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$$

und so einen Körper von der Zusammensetzung des Triacetins der Aethylreihe zu erhalten. Da aber zuerst Malaguti (Ann. Chem. Pharm. XXXII, 39 1839) und später Leblanc (ibid. LII, 275) bekanntlich direct durch Einwirkung von Chlor auf essigsauren Aethyläther, den essigsauren Bichloräthyläther dargestellt zu haben angeben, so schien es mir zweckmässiger den Weg zu verkürzen und geradezu diesen Körper als Ausgangspunkt meiner Versuche zu wählen.

Zu diesem Zwecke wurde Essigäther dargestellt und durch wiederholtes Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron auf das sorgfältigste von Alkohol und freier Essigsäure befreit, dann mit Aetzkali und Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Er hatte einen Siedepunkt von 74° – 76° C. In diesen Aether wurde nach der Vorschrift von Malaguti bei gewöhnlicher Temperatur so lange vollständig trockenes Chlor eingeleitet, bis es nicht mehr absorbirt wurde. Während der ersten 3 bis 4 Stunden wird das Chlor vollständig verschluckt, ohne das HCl dabei entweicht. Die Flüssigkeit erhitzt sich sehr stark und musste, wie es auch Malaguti angiebt, abgekühlt werden. Nach Verlauf dieser Zeit erhitzt sich die Flüssigkeit nicht mehr und es entweichen Ströme von HCl, denen, wie Malaguti angiebt, freie Essigsäure und Chloräthyl beigemengt sind. Danach würde also ein Theil des Aethers durch die sich beim Chloriren eines anderen bildende Salzsäure in folgender Weise zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5Cl.$$

Also dem entsprechend, wie es Lautemann (Diese Zeitschr. VI, pag. 49) bei der Einwirkung von HJ auf salicylsauren und benzoesauren Methyläther und valeriansauren Aethyläther nachgewiesen hat, indem dabei freie Benzoesäure oder Salicylsäure und Jodmethyl entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O + HJ = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + CH_3J.$$

Wie interessant es wäre, eine derartige Spaltung auch bei der Einwirkung von HCl auf zusammengesetzte Aether darzuthun, so muss ich dennoch bemerken, dass ich kein $C_2H_5Cl$ nachweisen konnte trotzdem dass ich die langsam entweichenden Gase in Gefässe leitete, die durch Kältemischung auf — 18° C. erkaltet wurden, wobei bekanntlich das $C_2H_5Cl$ sehr leicht sich verdichten lässt. Die dabei auftretende Essigsäure verdankt ihr Entstehen vielmehr dem Chloracetyl, welches sich dabei in reichlichem Maasse bildet, und beim Zusammentreffen mit feuchter Luft sich in Salzsäure und Essigsäure zersetzt. Der Umstand aber, dass Malaguti das Auftreten von $C_2H_5Cl$ dabei beobachtet hat, scheint es mir zweifelhaft zu machen, dass er vollständig alkoholfreien Essigäther angewandt hat, und es fragt sich, ob das Chloräthyl nicht einfach aus Alkohol und Salzsäure entstanden ist.

Wenn das Chlor nicht mehr absorbirt wird und die HCl-Entwickelung nachgelassen hat, schreibt Malaguti vor, die erhaltene Flüssigkeit vorsichtig zu erhitzen, um sie von den flüchtigeren Producten zu befreien, wobei man die Temperatur nicht über 110° C. steigern darf, weil die Flüssigkeit dabei anfängt sich zu zersetzen und unter Entwickelung von HCl zu schwärzen. Den dabei zurückbleibenden Theil der Flüssigkeit hat er dann mit Wasser gewaschen, um die noch beigemengte HCl und Essigsäure zu entfernen, über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und analysirt. Dabei hat er folgende Zahlen erhalten:

Nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$

| berechnet | | gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| $C_4$ — 31,03 | C | — 30,58 | — 30,85 | — 30,74 |
| $H_6$ — 3,80 | H | — 4,02 | — 3,92 | — 4,01 |
| $Cl_2$ — 44,88 | Cl | — — | — 44,70 | — 45,00 |
| $O_2$ — 20,20 | O | — — | — — | — — |

Malaguti beschreibt den so dargestellten Aether als eine klare essigähnlich riechende und pfefferartig schmeckende Flüssigkeit, die beim Stehen mit Wasser fast vollständig verschwindet, indem sie sich in Essigsäure und Salzsäure zersetzt, die sich im Wasser lösen. Merkwürdiger Weise soll alkoholische Kalilösung

ebenso wirken und sich dabei nur essigsaures Kali und Chlorkalium bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ K\end{matrix}\right\}O\right) + 2KCl + 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Ich habe mich bei der Darstellung dieses Körpers genau an die Vorschrift von Malaguti gehalten. Nachdem das Chlor nicht mehr absorbirt wurde, habe ich die Flüssigkeit im Wasserbade gelinde bis auf 100° C. erhitzt. Dabei gerieth die Flüssigkeit bei 60° C. für eine kurze Zeit ins Kochen und die entweichenden Dämpfe verdichteten sich in einer mit Schwefelsäure gesperrten Vorlage zu einer Flüssigkeit, die an der Luft stark rauchte und mit Wasser sich in Essigsäure und HCl zersetzte und also Chloracetyl war. Wenn man die unter dieser Temperatur entweichenden und an der Luft stark rauchenden Dämpfe zur Zersetzung von Chloracetyl und HCl in eine alkalische Lösung leitete, so konnte man bei 20° bis 40° C. einen starken Geruch nach Aldehyd wahrnehmen. Bei 80° bis 90° C. fing eine schwerere Flüssigkeit an überzugehen und schon bei 100° C. färbte sich der Inhalt der Retorte bald schwarz. Mit Wasser verschwand dieser Rückstand grösstentheils.

Während meiner Arbeit kam mir die in neuerer Zeit von Schillerup (Ann. Chem. Pharm. CXI, 129) über denselben Gegenstand gemachte Untersuchung zu Gesichte, in welcher er den Angaben von Malaguti vollständig widersprechend, den Umstand hervorhebt, dass es ihm gelungen ist, das Product der Einwirkung von Chlor auf Essigäther unter geringer Bräunung zu destilliren und ein wasserhelles Destillat zu bekommen, welches er dann 50 Mal ohne Veränderung destilliren konnte. Die ganze Flüssigkeit ging etwa zwischen 110° C. und 185° C. über und durch fractionirte Destillation konnte er keine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt erhalten. Er hält das ganze Destillat für ein Gemenge von *Essigsäure-Mono-, Di-* und *Trichloräthyläther* $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O, \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ CH_3Cl_2\end{matrix}\right\}O, \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_2Cl_3\end{matrix}\right\}O\right)$ welche durch Destillation nicht von einander zu trennen sind. Diese Angaben veranlassten mich einen Theil des chlorirten

Essigäthers der Destillation zu unterwerfen. Die Flüssigkeit fängt schon bei 80° bis 90° C. unter Entwickelung von HCl an zu sieden, das Thermometer steigt während der ganzen Destillation bis 185°—190° C., bei welchem ein geringer brauner Rückstand zurückbleibt. Das so erhaltene Destillat ist wasserhell und kann jetzt ohne Veränderung destillirt werden. Was das allgemeine Verhalten und die Erscheinungen bei der Destillation anbelangt, so fiel es mir auf, dass sie vollständig mit denen übereinstimmen, welche Lieben (Ann. Chim. et Phys. 3 Série T. 52 pag. 314) bei der Destillation des Products der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol beobachtet hatte, und welches er bekanntlich für eine Mischung von Mono-, Di- und Trichloracetal erklärt. Diese Uebereinstimmung wird noch dadurch verstärkt, dass Schillerup von den zuletzt übergegangenen Portionen von 175°—185° C. des Productes der Einwirkung von Chlor auf Essigäther Analysen ausgeführt hat, nach welchen er sie selbst für Mischungen von Di- und Trichloracetal hält. Seine Analysen ergaben folgende Zahlen:

| | 175°—177° C. | 177°—180° C. | 180° C. | 183° C. |
|---|---|---|---|---|
| C | 35,2 | 36,9 | 36,7 | 37,4 |
| H | 4,2 | 4,5 | 5,3 | 4,5 |
| Cl | 41,4 | 42,4 | 41,0 | 42,6 |

Lieben fand für die bei 183° und 186° C. übergegangenen Portionen des Products der Einwirkung von Chlor auf Alkohol:

| | 183° C. | 186° C. |
|---|---|---|
| C | 35,4 | 35,6 |
| H | 5,9 | 5,8 |
| Cl | 45,1 | 44,2 |

Die Rechnung verlangt für:

| Bichloracetal $C_6H_{12}Cl_2O_2$ | | Trichloracetal $C_6H_{11}Cl_3O_2$ | |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | 38,50 | $C_6$ | 32,5 |
| $H_{12}$ | 6,42 | $H_{11}$ | 4,96 |
| $Cl_2$ | 37,97 | $Cl_3$ | 48,08 |
| $O_2$ | 17,11 | $O_2$ | 14,46 |
| | 100,00 | | 100,00 |

. · Die Dampfdichte der bei 183° C. übergegangenen Portion t Schillerup = 6,63 gefunden. Lieben erhielt für das bei 3° siedende Product aus Alkohol = 6,7 und für das bei 186° C. : 6,60. Berechnete Dampfdichte für Dichloracetal = 6,46, für ichloracetal = 7,66.

Schillerup meint, dass das Auftreten von Dichloracetal und ichloracetal kein wesentliches ist und nur in einer geringen Beimengung von Alkohol zu dem Essigäther seinen Grund hat. Da e zuletzt übergehenden Portionen bei weitem den geringsten ieil des ganzen Destillats ausmachen, so schien es mir von Wichkeit zu entscheiden, welche Zusammensetzung der grössere bei edrigeren Temperaturen überdestillirende Theil des Products bezt. Zu diesem Zwecke habe ich den bei weitem grösseren Theil, r zwischen 140° C. und 150° C. übergegangen ist, einer Anase unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

0,3888 Substanz lieferten 0,5180 CO und 0,2210 $H_2O$, woraus sich in Procenten berechnet:

| | Lieben erhielt |
|---|---|
| C — 36,41 | C — 36,72 |
| H — 6,33 | H — 6,33 |

: eine höher siedende Portion des Productes der Einwirkung n Chlor auf Alkohol, welches eine Mischung von Di- und Triloracetal war. Von den noch niedriger siedenden Portionen des stillats habe ich keine Analysen gemacht, aber Schillerup t von ihnen mehrere Chlorbestimmungen ausgeführt. Er fand · eine von 125° bis 130° C. übergegangene Portion 48,6 Proc. lor, die Rechnung verlangt für Trichloracetal 48,08 Proc. Eine n 100° C. bis 105° C. übergegangene Portion ergab 37,05 Chlor; · Dichloracetal berechnet sich 37,97.

Nach diesen Thatsachen scheint es, als ob man zu dem Schluss h berechtigt halten dürfte, dass bei der Einwirkung von Chlor f Essigäther kein essigsaurer Bichloräthyläther, sondern hauptchlich chlorirte Acetale entstehen. Ich bin weit davon entfernt, ses als eine ausgemachte Thatsache betrachten zu wollen. Aus m eben Entwickelten scheint nur das Eine hervorzugehen, dass die dung von Bichloracetal und Trichloracetal kaum einer zufälligen

Beimengung zuzuschreiben ist, und dass die Bildung des Körpers $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$ durch die bis jetzt darüber bekannten Thatsachen nicht nur nicht bewiesen, sondern mehr als zweifelhaft ist. Seine Reactionen und Metamorphosen sind von Malaguti offenbar auf Mischungen studirt worden, und die Analyse kann bei Mangel an streng charackterisirten physikalischen Eigenschaften zwischen Körpern von so nahe übereinstimmender Zusammensetzung nicht entscheiden, wie man es aus folgender Zusammenstellung leicht ersehen kann:

| Trichloracetal [1] analysirt von Dumas | | Essigsäurebichloräthyläther [2] analysirt von Malaguti | |
|---|---|---|---|
| C | 32,5 | C | 30,72 |
| H | 5,1 | H | 4,01 |
| Cl | 47,3 | Cl | 45,00 |
| O | 15,1 | O | — |
| | 100,00 | | |

Es entsteht wahrscheinlich zuerst Monochloracetal, welches bei weiterer Einwirkung von Chlor sich in Di- und Trichloracetal verwandelt. — Wie dem auch sein mag, so will ich nur bemerken, dass es nicht mein Zweck war, eine specielle Untersuchung über die bei der Einwirkung von Chlor auf Essigäther entstehenden Producte zu machen, und dieser Umstand kann die Mangelhaftigkeit der hier mitgetheilten Thatsachen entschuldigen. Ich wollte nur das angeblich dabei entstehende Product als Material zu anderen Reactionen benutzen. Das Mitgetheilte genügt um die Unausführbarkeit dieses Vorhabens zu beweisen. — Diese Versuche sind in dem Laboratorium des Herrn Professor Kolbe in Marburg gemacht worden und ich sage ihm hiermit für den mir ertheilten Rath meinen besten Dank.

Während des Verlaufs meiner Versuche das Glycerin der Aethylreihe darzustellen habe ich öfter von namhaften Chemikern Zweifel an dem Gelingen meiner Versuche äussern hören, da ihren Ansichten gemäss die Existenz eines dreiatomigen Alkohols in der

1) Vgl. S. 618. 2) Vgl. S. 616.

Aethylreihe sehr unwahrscheinlich sei. Ferner hat Erlenmeyer in dieser Zeitschr. VII, S. 18 die Vermuthung ausgesprochen, dass in jedem Kohlenstoffatome der mehratomigen Alkohole immer nur 1 Aeq. Kohlenstoff zur Aufnahme von HO geeignet wäre und zuletzt hat Kekulé in einer etwas anderen Form dieselbe Meinung in seinem Lehrbuch der organischen Chemie II, 243 und 244 niedergelegt. Nachdem er für die Alkohole folgende Zusammenstellung:

| | Alkohol | |
|---|---|---|
| einatomig | $CH_4O$ | Methylalkohol |
| zweiatomig | $C_2H_6O$ | Glycol |
| dreiatomig | $C_3H_8O_3$ | Glycerin |
| vieratomig | $C_4H_{10}O_4$ | Erythrit |
| fünfatomig | $C_5H_{12}O_5$ | |
| sechsatomig | $C_6H_{14}O_6$ | Mannit |

gegeben hat, sagt er: Man sieht leicht, dass alle bis jetzt bekannten Anfangsglieder der verschiedenen homologen Reihen genau ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten, als typische Sauerstoffatome im Molekül vorhanden sind.“ Und er bezeichnet diese Erfahrung als eine empirische Gesetzmässigkeit

Ich muss nun bekennen, dass ich kein Anhänger einer solchen Betrachtungsweise bin. Wenn eine solche Gesetzmässigkeit aufgestellt werden soll, so muss sie auf viele Thatsachen gegründet sein und zwar nicht bloss auf positive, sondern auch auf negative d. h solche, welche die Nichtexistenz der von dem Gesetz ausgeschlossenen Verbindungen beweisen.

Die erste Veranlassung zu der von mir unternommenen Arbeit wird aus dem folgenden klar werden.

Ich habe gefunden [1]) dass wenn man die specifischen Volume der homologen einatomigen Alkohole bei 0° C. oder bei wenig davon entfernten Temperaturen mit den spec. Volumen der zwei- und dreiatomigen vergleicht, so bemerkt man leicht den merkwür-

1) Die hier mitgetheilten Verhältnisse sind einer grösseren Arbeit über den Zusammenhang der physikalischen und chemischen Eigenschaften organischer Verbindungen entnommen, welche ich schon vor mehreren Jahren begonnen, aber noch nicht habe zu Ende führen können.

digen Umstand, dass **die Alkohole von verschiedener Atomigkeit, aber von dem nämlichen Kohlenstoffgehalte dieselben specifischen Volume besitzen**, und dass also bei ihnen die Molekulargewichte den specifischen Gewichten geradezu proportional sind. Zur Bestätigung dieses Satzes will ich die Zahlenbelege dafür hier folgen lassen.

Aethylalkohol $C_2H_6O$. Molekulargewicht = 46.

| | Spec. Gew. | | | Spec. Volum. |
|---|---|---|---|---|
| Pierre | 0,8151 | bei 0° C. | = 0,8151 bei 0° C. | 56,434 |
| Delffs | 0,809 | „ 5° C. | = 0,8133 „ „ | 56,559 |
| Kopp (1845) | 0,7996 | „ 15° C. | = 0,8117 „ „ | 56,671 |
| Kopp (1847) | 0,7982 | „ 14° C. | = 0,8095 „ „ | 56,825 |
| Gay-Lussac | 0,7924 | „ 17,9° C. | = 0,8075 „ „ | 56,966 |
| Dumas u. Boullay | 0,7925 | „ 18 C. | = 0,8067 „ „ | 57,022 |
| Meisner | 0,791 | „ 20° C. | = 0,8066 „ „ | 57,029 |
| | | | Mittel | 56,786 |

Propylalkohol $C_3H_8O$. Molekulargewicht = 60.

| Spec. Gew. | Spec. Volum. |
|---|---|
| Berthelot — 0,817 bei 17° C. | 73,439 |

Butylalkohol $C_4H_{10}O$. Molekulargewicht = 74.

| Spec. Gew. | Spec. Volum. |
|---|---|
| Wurtz — 0,8032 bei 15° C. | 91,561 |

Amylalkohol $C_5H_{12}O$. Molekulargewicht = 88.

| | Spec. Gew. | | | Spec. Volum. |
|---|---|---|---|---|
| Rieckher | 0,8185 | bei 15° C. | = 0,8297 bei 0° C. | 106,063 |
| Cahours | 0,8184 | „ 15° C. | = 0,8291 „ „ | 106,139 |
| Delffs | 0,8180 | „ 14° C. | = 0,8285 „ „ | 106,216 |
| Pierre | 0,8271 | „ 0 C. | = 0,8271 „ „ | 106,396 |
| Kopp (1847) | 0,8139 | „ 16,[illegible]° C. | = 0,8253 „ „ | 106,627 |
| Kopp (1855) | 0,8113 | „ 18,7° C. | = 0,8248 „ „ | 106,692 |
| Kopp (1845) | 0,8137 | „ 15° C. | = 0,8248 „ „ | 106,757 |
| | | | Mittel = | 106,412 |

Hexylalkohol $C_6H_{14}O$. Molekulargewicht = 102.

| Spec. Gew. | Spec. Volum. |
|---|---|
| Faget — 0,833 bei 0° C. | 122,45 |

Die folgenden Zahlen berechnen sich für die spec. Volume der zweiatomigen Alkohole oder Glycole:

Aethylenglycol $C_2H_6O_2$. Molekulargewicht = 62.

| Spec. Gew. | Spec. Volum. |
|---|---|
| Wurtz — 1,126 bei 0° C. | 55,1[illegible] |

Propylenglycol $C_3H_8O_2$ Molekulargewicht = 76.

Spec. Vol.

Spec. Gew. Wurtz — 1,051 bei 0° C. 72,312

Butylenglycol $C_4H_{10}O_2$, Molekulargewicht = 90.

Spec. Gew. Wurtz — 1,048 bei 0° C. 85,877

Amylenglycol $C_5H_{12}O_2$. Molekulargewicht = 104.

Spec. Gew. Wurtz 0,987 bei 0° C 105,369

Hexylenglycol $C_6H_{14}O_2$. Molekulargewicht = 118.

Spec. Gew. Wurtz — 0,9669 bei 0° C. 122,04

Von den dreiatomigen Alkoholen oder Glycerinen ist leider nur der, der Propylreihe entsprechende Alkohol näher bekannt, und auf sein spec. Gew. untersucht. Es berechnet sich für ihn folgendes specifisches Volumen:

Propylglycerin $C_3H_8O_3$. Molekulargewicht = 92.

Spec. Gew. Mendelejeff — 1,2635 bei 15° C. 72,813

Berthelot — 1,28 bei 0° C.? 71,875

Der grösseren Uebersichtlichkeit wegen stelle ich hier diese verschiedenen spec Volume in einer Tabelle zusammen:

| Aethylreihe | Propylreihe | Butylreihe | Amylreihe | Hexylreihe |
|---|---|---|---|---|
| Alkohol — 56,786 | 73,399 | 91,561 | 106,412 | 122,46 |
| Glycol — 56,111 | 72,312 | 85,877 | 105,369 | 122,04 |
| Glycerin — — | 72,813 | — | — | — |

Diese Zahlen bestätigen vollständig den oben aufgestellten Satz, mit Ausnahme der Butylreihe, bei welcher in der Bestimmung des spec. Gew. vom Glycol sich ein kleiner Fehler eingeschlichen zu haben scheint, Das spec. Gew. ist zu 1,048 bestimmt; hätte das Butylenglycol gerade das spec. Gew. des Wassers bei 0° C. also = 1,000, so hätte es das spec. Volum 90,00, was mit dem Butylalkohol sehr nahe stimmt. Der Unterschied liegt in der zweiten Decimalstelle, ist also gleich 0,048 und kann leicht von einer geringem Beimengung herrühren. Genaue Versuche müssen darüber entscheiden.

Es war nun meine Absicht, die noch fehlenden Glycerine der angeführten Reihen darzustellen, um zu sehen, ob sich auch bei diesen ein gleiches Verhältniss wiederholt. Und ich nahm wegen

der leichteren Zugänglichkeit des Materials zunächst die Aethylreihe vor. Wenn sich diese Frage bejaht, so lässt sich andererseits auch erwarten, dass die folgenden physikalischen Verhältnisse bei den entsprechenden Glycerinen zutreffen werden. Vor einigen Jahren hat Hr. Mendelejeff eine werthvolle Untersuchung über die Cohäsion homologer organischen Flüssigkeiten publicirt, und die allgemeinen Resultate seiner Untersuchungen im folgenden Satze zusammengefasst:

Die Molekularcohäsion der homologen Körper vermehrt sich proportortional dem chemischen Molekulargewicht so, dass einer Vergrösserung des Molekulargewichtes um $CH_2$ eine Zunahme der Molekularcohäsion um ungefähr 60 entspricht.

Ausser der Molekularcohäsion homologer einatomigen Alkohole hat er auch die Molekularcohäsion des Propylglycerins bestimmt. Ich stelle hier die von ihm gewonnenen Zahlenresultate zusammen und füge auch die nach seiner allgemeinen Regel berechnete Zahl für die Molekularcohäsion des Propylalkohols, die nicht experimentell bestimmt wurde, hinzu:

| | | Molekulargewicht | Spec. Gew. bei 15° C. | Capilaritäts-Coefficient | Molekular-Cohäsion |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | $CH_4O$ | 32 | 0,80652 | 6,016 b. 15° C. | 155,3 |
| Aethylalcohol | $C_2H_6O$ | 46 | 0,79580 | 5,944 — 15° C. | 217,6 |
| Propylalkohol | $C_3H_8O$ | 60 | — | — | 286,6 |
| Amylalkohol | $C_5H_{12}O$ | 88 | 0,91417 | 6,006 — 15° C. | 430,3 |
| Glycerin | $H_3HO_3$ | 92 | 0,26355 | 0,765 — 13° C. | 1251,4 |

Aus dieser Zusammenstellung kann man leicht ersehen, dass die Kraft, welche die Moleküle in dem Propylglycerine bindet, mehr als um das vierfache die Kraft übersteigt, die die Moleküle in dem Propylalkohole zusammenhält. Wiewohl ferner die Molekularcohäsion bei den Glycolen noch nicht einer experimentellen Prüfung unterworfen ist, so kann man doch aus dem Grösserwerden der Moleküle in demselben Volume bei abnehmender Entfernung und aus dem Vorhergegangenen leicht voraussehen, dass die

Molekularcohäsion in dem dazwischen liegenden Propylglycol kleiner als im Glycerin und grösser als im Propylalkohole sein wird. Mit dieser Voraussetzung stimmt auch das höher Werden des Siedepunktes (Propylalkohol = 96°—97° C., Propylglycol = 188° C. Glycerin = 275°—280° C.) um ungefähr 92° C. bei dem Uebergange von dem Alkohol zu dem Glycol und vom Glycol zu dem Glycerin für jedes hinzutretende Sauerstoffatom und die schwierigere Angreifbarkeit und grössere Widerstandsfähigkeit chemischen Agentien gegenüber vollständig überein.

Da ferner die spec. Volume der 1atomigen Alkohole und Glycole auch in den anderen homologen Reihen untereinander dieselben bleiben, so ist es, allen unseren Erfahrungen über das Wesen der Homologie zufolge, vorauszusehen, dass auch bei diesen Reihen dieselben Beziehungen in der Molekularcohäsion bestehen müssen. Und es ist gar nicht vorauszusehen, dass wenn die Molekularcohäsion beim Uebergange von dem Aethylalkohole zu dem Aethylglycole grösser geworden ist, sie bei dem Aethylglycerine, z. B. bei gleichbleibendem Volume und abnehmender Entfernung, auf einmal gleich Null werde. Dasselbe gilt natürlich auch von dem Methylenglycol. Ist eine solche Beweisführung richtig, so ist es klar, dass von physikalischer Seite kein Grund für die Nichtexistenz derartiger Körper vorhanden ist, also auch kein Grund sich von Versuchen zu ihrer Darstellung abhalten zu lassen. Ich habe daher meine Arbeit, die bisher nur negative Resultate lieferte, fortgesetzt umsomehr, als ich dem obigen Ausspruch getreu es für nöthig erachte, die Unmöglichkeit der Existenz des Aethylglycerins, welche immerhin noch in anderen Verhältnissen ihren Grund haben kann, experimentell mit allen den uns zu Gebote stehenden Kenntnissen und Mitteln zu beweisen, da mir die bis jetzt in dieser Beziehung vorliegenden unten folgenden Thatsachen dazu nicht ausreichend zu sein scheinen.

Was die Methoden der künstlichen Darstellung von dreiatomigen Alkoholen betrifft, so ist es einzig und allein nur das Propylglycerin, bei welchem diese Methoden einem genaueren Studium unterworfen sind. Die Darstellung des Propylglycerins oder die Ausscheidung aus seinen Verbindungen gelingt bekanntlich aus dem

Trichlorhydrin und Tri-Bromhydrin durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser einerseits, und durch die Ueberführung des Allyltribromids durch Behandeln mit $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O$ in den neutralen Essigsäureäther und Zersetzung desselben durch Alkalien oder durch Salzsäure und Alkohol.

$$C_3H_5Br_3 + 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right) = 3AgBr + \left.\begin{matrix} (C_2H_3O)_3 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O_3$$

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ (C_2H_3O)_3 \end{matrix}\right\} O_3 + \left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)_3 = 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ (C_2H_3O)_3 \end{matrix}\right\} O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Ausser den neutralen Aethern des Glycerins oder den Fetten, aus denen die Abscheidung des Glycerins in freiem Zustande so leicht ist, sind von Berthelot und Reboul (Ann. d. Chim. et d. Phys. 1860 T. LX p. 52) noch andere Verbindungen dargestellt worden, in welchen statt Säureradicalen Alkoholradicale enthalten sind. Sie entstehen durch Einwirkung von Dichlorhydrin auf Natriumalkoholat

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O\right) = 2NaCl + \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ H(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_3 \text{ Diäthylin.}$$

Durch Einwirkung der Natriumverbindung des Diäthylins auf $C_2H_5J$ entsteht das Triäthylin:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ Na(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_3 + C_2H_5,J = NaJ + \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Aus diesen Verbindungen, dem Diäthylin und Triäthylin ist es aber nicht versucht worden, und ist auch keine Reaction bekannt, durch welche es möglich wäre das Glycerin abzuscheiden.

Eine dem Triäthylin entsprechende Verbindung in der Methylreihe wurde bekanntlich von Kay und Williamson durch Einwirkung auf Alkoholnatrium dargestellt:

$$\overset{\prime\prime\prime}{CH},Cl_3 + 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O\right) = 3NaCl + \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{CH} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Dieser sog. dreibasische Ameisensäureäther is das Triäthylin des Glycerins der Methylreihe. Der Umstand, dass dieser Körper

eim Behandeln mit Kali ameisensaures Kali und kein Glycerin efert wird gewöhnlich als Beweis für die Nichtexistenz und Zer- :tzbarkeit des Glycerins der Methylreihe angeführt.

Da aber aus dem Triäthylin der Propylreihe die Ausschei- ıng von Glycerin auch noch nicht ausgeführt ist und es beim ehandeln mit Kali möglicherweise auch propionsaures Kali lie- ırn kann, so ist sehr schwer einzusehen, aus welchen Gründen es ɜrechtfertigt erscheint, aus dieser Reaction auf die Nichtexistenz .nes Glycerins der Methylreihe zu schliessen. Beiläufig will ich ɔch bemerken, dass diese Verbindung möglicherweise wirklich keine ɜm Triäthylin der Propylreihe entsprechende sein könnte, son- ɜrn nur eine isomere, wäre sie eine homologe, so müsste das Chloro- rm Trichlorhydrin des Methylglycerins sein. Nach den Untersuchun- ın von Reboul aber giebt das Trichlorhydrin des Propylglyce- ıs merkwürdigerweise bei der Behandlung mit $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ kein Tri- hylin, sondern Alkohol und Dichlorglycid:

$$\overset{'''}{,H_5},Cl_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = NaCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \overset{'''}{C_3H_4}Cl_2 \left(\begin{matrix}\text{Glycide}\\\text{Dichlor-}\\\text{hydrique}\end{matrix}\right)$$

ɪlches kein Glycerin mehr liefern kann.

Als Beweis für die Nichtexistenz eines Methylglycerins wird ch der Versuch von Sawitsch (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 9 S. 182) angeführt, welcher bei der Einwirkung von Essig- ıre auf die Kay und Williamson'sche Verbindung kein Tri- etin des Methylglycerins, sondern Essigsäure- und Ameisen- ıreäther erhalten hat:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{CH}\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

In wiefern diese Reaction beweisend ist, ist auch schwer zu ɫscheiden, da es auch noch nicht versucht worden ist aus dem iäthylin der Propylreihe in dieser Weise das Triacetin darzu- llen. Ob derartige Verbindungen des Glycerins sich überhaupt .m Behandeln mit Säuren spalten lassen, ist noch nicht bekannt.

Berthelot [1]) giebt nur einen einzigen Fall an, wo er bei dem Behandeln von Diäthylin mit einer Mischung von $\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und Buttersäure Buttersäureäther erhielt und dabei die Bildung von Glycerinschwefelsäure vermuthet, aber nicht nachgewiesen hat.

Was die Synthese des Glycerins der Aethylreihe anbelangt, so sind Versuche von Simpson angestellt worden, um auf eine ähnliche Weise wie bei dem Propylglycerin zu seiner Darstellung zu gelangen. (Compt. rend. Th. XLVI. S. 467). Aethylenjodür $C_2H_4J_2$ wurde mit alkoholischer Kalilösung in Monojodäthylen $C_2H_3,J$ verwandelt, dieses mit Brom behandelt lieferte $C_2H_3Br_3$, einen Körper, welcher beim Erhitzen mit essigsaurem Silber das Triacetin des Aethylglycerins gab. Auch Sawitsch (diese Zeitschrift V. 1.) hatte die Absicht eine dem Kay-Williamson'schen dreibasischen Ameisensäureäther entsprechende Verbindung $C_2H_3Br_3$ darzustellen und diese durch Säure in das Aethylglycerin überzuführen. Die Reaction verlief aber in anderer Richtung. Weitere Versuche zur Darstellung von Glycerin aus der C u. C Reihe sind mir nicht bekannt geworden.

---

## Ueber die Sättigungscapacität (Atomigkeit) der Elemente.

Vorläufige Notiz.

Von *Emil Erlenmeyer.*

Da ich nicht voraussehen kann, wie bald ich mit den Untersuchungen, welche ich in Beziehung auf die Sättigungscapacität der Elemente begonnen habe, zu Ende kommen werde, so dünkt es mir zweckmässig, vorläufig kurz anzugeben, aus welchem Gesichtspunkte ich die scheinbar wechselnde Atomigkeit gewisser Elemente bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse zu betrachten für geeignet halte.

Zunächst beziehe ich mich auf den Satz, welchen ich in meiner Abhandlung über die Aequivalente der Elemente d. Zeitschr. VI. S. 72 ausgesprochen habe:

---

1) Chimie fondée fur la Synthese Th. 2 S. 151).

*Ein* Aequivalent eines Elements ist *eine bestimmte constante* Gewichtsmenge desselben.

Da dieser Satz, wie ich aus Privatunterhaltungen weiss, missdeutet worden ist, so will ich ihn noch in etwas anderer Weise auszudrücken und zu erläutern suchen.

Ich meine, ein jedes Elementaratom besitzt eine unveränderliche Anzahl von untereinander gleich schweren Angriffspunkten für die chemische Affinität (Affinitätseinheiten) deren jeder einzelne, wenn er zur chemischen Wirkung kommt, genau eben soviel Gewicht — nicht mehr und nicht weniger — anderer Substanzen *direct* anzuziehen vermag, wie 1 Gew. Th. Wasserstoff von denselben Substanzen *direct* anzuziehen im Stande ist, deren jeder also einem Gew. Th. Wasserstoff äquivalent ist und daher als 1 **Aequivalent** bezeichnet zu werden verdient.

Ich habe gerade diese Annahme gemacht und der Gerhardtschen Annahme der Möglichkeit verschieden schwerer Aequivalente bei einem und demselben Elemente gegenüber gestellt, weil ich sie als die einfachst-mögliche und zugleich wenigst gezwungene, mithin natürlichste für die Erklärung der unserer Erfahrung bis heute entsprechenden, so eng begrenzten Verbindungsfähigkeit der Elemente erkannt habe. Alle anderen Annahmen, welche man noch machen könnte, setzen ähnlich wie die von Gerhardt herrührende keine so bestimmten Grenzen, wie die meinige indem sie einen grösseren oder kleineren Spielraum für die Ueberschreitung der bisher erkannten Grenzen chemischer Verbindungsfähigkeit gestatten.

Versteht man nun unter Atomigkeit eines Elements die ganze Anzahl von chemischen Angriffseinheiten (Aequivalenten) welche 1 Atom desselben besitzt, so ist die Atomigkeit eines Elements eine unveränderliche Grösse.

Versteht man dagegen unter Atomigkeit eines Elements diejenige Anzahl von Aequivalenten eines Atoms desselben, welche in speciellen Fällen anziehend auf Aequivalente anderer Elemente wirkt, so kann die Atomigkeit gewisser Elemente eine wechselnde Grösse sein.

Manche Chemiker unterlegen dem Ausdruck Atomigkeit den ersten, andere den zweiten Begriff. Daher rühren die Divergenzen, welche in den Abhandlungen über Atomigkeit in der letzten Zeit zu Tag getreten sind. Soll die Atomigkeit der Elemente zur Erklärung der multiplen Proportionen, soweit wir sie heute kennen, wirklich geeignet sein, so müssen die beiden Begriffe in Betracht gezogen werden, aber man muss sie zu folgendem Ausdruck mit einander verbinden.

*Die ganze Anzahl von Aequivalenten, welche 1 Atom besitzt, ist wie deren Gewicht unveränderlich, aber die Anzahl der in einzelnen Fällen zur Wirkung kommenden Aequivalente eines Atoms kann verschieden sein je nach der Natur, beziehungsweise Menge der auf dasselbe wirkenden anderen Atome, genauer ausgedrückt, je nach der specifischen Verwandtschaft, welche die einzelnen Aequivalente der in Wechselwirkung tretenden Atome auf einander ausüben.*

Ich habe bisher allein gestanden mit der Annahme, dass ein Unterschied in der Verwandtschaftsstärke der in einem Elemente in atomer Verbindung vorhandenen Aequivalente existire. Ich freue mich, dass jetzt auch Lothar Meyer in seiner classischen Schrift „Die modernen Theorien der Chemie", Breslau 1864 S. 109 und 113 diese Annahme wenigstens für „nicht unzulässig" erklärt.

Gerade mit dieser Annahme, glaube ich, lässt sich der Zwiespalt der jetzt herrschenden Meinungen über die Atomigkeit der Elemente auflösen. Ich will zu diesem Ende gleich ein recht zwiespaltiges Beispiel wählen.

Der Schwefel wird in der Menge von 32 Gew. Th. in erster Linie von mehreren vielleicht den meisten Chemikern für ein biaffines, von anderen für ein quadriaffines, von noch anderen für ein sexaffines Element gehalten. In zweiter Linie giebt es Chemiker, welche den Schwefel in der Menge von 32 Gew. Th. für ein bald bi-, bald quadriaffines, und andere, welche ihn für ein bald bi-, bald quadri-, bald sexaffines Element ansehen.

Für die Chemiker der ersten Linie ist eine Affinitätseinheit entweder bestimmt = 16 oder bestimmt = 8 oder bestimmt = 5,33.

Für die Chemiker der zweiten Linie ist für gewisse Fälle eine Affinitätseinheit oder 1 Aeq. Schwefel = 16, für andere Fälle = 8, für noch andere Fälle = 5,33, entsprechend der Gerhardtschen Annahme der Möglichkeit verschieden grosser Aeq. für ein und dasselbe Element.

Meine Ansicht ist die: Wenn es wahr ist, dass der Schwefel in der wasserfreien Schwefelsäure sexaffin ist (Butlerow) d. h. wenn darin 1 Atom Schwefel = 32 Gew. Th. in directer Verbindung mit 6 Aeq. (3 Atomen) Sauerstoff steht — wenn nicht Sauerstoff mit Sauerstoff verbunden ist — und wenn ferner die wasserfreie Schwefelsäure zugleich die höchste directe Verbindungsstufe darstellt, welche der Schwefel überhaupt mit anderen Elementen einzugehen vermag, so ist der Schwefel ein für allemal sexaffin und eine Affinitätseinheit Schwefel ist dann ein für allemal = 5,33.

In dem Chlorschwefel ($SCl_4$) haben wir dann aber nur 4 dieser Einheiten oder Aequivalente mit Chlor verbunden und in dem Schwefelwasserstoff nur 2 derselben mit Wasserstoff [1]).

Wenn man also sagt, der Schwefel ist in dem Schwefelsäureanhydrid 6atomig, in dem Chlorschwefel 4atomig, in dem Schwefelwasserstoff 2atomig, so heisst das nach meiner Ansicht nichts Anderes, als der Schwefel wirkt gegen Sauerstoff mit allen 6 Aequivalenten, gegen Chlor mit nur 4 von diesen sechs und gegen Wasserstoff sogar mit nur zwei von seinen 6 Aequivalenten.

Allgemein gesagt heisst das also: *Die Atomigkeit eines Elements* d. i. *die Summe von Aequivalenten, welche 1 Atom desselben besitzt, ist constant, aber es kann verschiedenen (wohl auch denselben)* [2]) *Elementen gegenüber je nach ihrer specifischen Af-*

---

1) Man könnte diese drei Verbindungen dann so darstellen:

SSSSSS , SSSSSS , SSSSSS
OOOOOO , ClClClCl , HH

2) Das Schwefligsäureanhydrid könnte sein:

SSSSSS
OOOO

*finität bald die Summe, bald ein verschieden grosser Theil von dieser Summe zur Wirkung kommen.*

Ich will noch hinzufügen, dass die verschiedene nach unserer Erfahrung mögliche Anzahl von unverbundenen Aequivalenten bei vielen Elementen durch 2 theilbar zu sein scheint. Da aber auch Verbindungen vorkommen, in welchen 1 Atom noch eine unpaare Anzahl von unverbundenen Aequivalenten besitzt, so lässt sich die paare Zahl nicht zum Gesetz erheben.

Hiernach könnte man nun sagen, dass das Dalton'sche Gesetz der multiplen Proportionen noch weiter specialisirt werden muss, als ich früher angab, indem ich diese Zeitschr. V. S. 21 behauptete, *„dass für ein jedes Element oder wenigstens für bestimmte Gruppen von Elementen besondere Gesetze der multiplen Proportionen existiren müssen."* Ich glaube, man muss soweit ins Einzelne gehen, *dass für ein jedes Element soviel Gesetze* [1]) *aufgestellt resp. aufgesucht werden, als Elemente existiren* [2]) Entschliesst man sich an die Lösung dieser Aufgabe zu gehen, so wird man gleichzeitig, mit ihr eine andere lösen: über die Unterschiede in der Verwandtschaftsstärke der Aequivalente in den Atomen und man wird mehr und mehr Aufschluss gewinnen über die Gründe, warum viele Verbindungen, welche sich nach den Regeln der Substitution voraus berechnen lassen, nicht, wenigstens nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen exi-

---

1) Ich habe zwar schon auf der angeführten Seite die Nothwendigkeit einer solchen Specialisirung angedeutet, indem ich sagte, dass diejenigen Elementaratome, welche nach verschiedenen Proportionen Verbindungen zu bilden im Stande sind, wieder ganz bestimmten einem jeden Elemente eigenthümlichen Verhältnissen zu folgen scheinen, welche in vielen, oder wahrscheinlich in allen Fällen auch zugleich von der Qualität der anderen, an der chemischen Verbindungtheilnehmenden Elemente abhängig sind, aber ich wagte es noch nicht, sie in der o. a. Weise zu präcisiren.

2) Ich sage, soviel Gesetze als Elemente existiren und nicht soviel als Elemente existiren minus 1, oder als Elemente ausser dem in Frage stehenden existiren, weil sich die Atome desselben Elements möglicherweise in verschiedenen Verhältnissen verbinden unter Freilassung einzelner Aequivalente. (Vielleicht gehören hierher manche Allotropien.)

tenzfähig sind, und daher auch durch entsprechende Reactionen nicht erzeugt werden können.

Es ist nicht leicht Jemand so sehr, wie ich von der Schwierigkeit dieser Aufgabe und zugleich davon überzeugt, dass diese Gesetze sich unaufhörlich ändern können mit der Entdeckung neuer Thatsachen, aber dennoch glaube ich, dass es die wichtigste Aufgabe ist, an deren Lösung die wissenschaftlichen Chemiker zu arbeiten sich verbinden müssen.

Ich habe oben gesagt, wenn es wahr ist, dass der Schwefel in der Menge von 32 Gew. Th. in der wasserfreien Schwefelsäure sechsatomig ist etc. Vor einigen Monaten, ehe ich die betreffende Aeusserung von Butlerow (d. Zeitschr. VI. 507) gelesen hatte, hätte ich es nicht für möglich gehalten, dass ein Chemiker auf eine solche Ansicht kommen könnte, und nachdem ich sie gelesen hatte, zweifelte ich daran, dass sie ernst gemeint sei [1]. Mittlerweile bin ich aber zu der Einsicht gekommen, dass die Sechsatomigkeit des Schwefels sehr gut möglich ist und zu der weitern Einsicht, dass wir derzeit keinerlei Thatsachen besitzen, weder solche, die entschieden dagegen, noch solche, die entschieden dafür sprechen. Es ist heute selbst nicht möglich zu entscheiden, ob die Ansicht, der Schwefel sei nur zweiatomig oder die, er sei nur sechsatomig mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat. Aber nicht bloss der Schwefel, sondern auch eine grosse Anzahl von andern Elementen lassen uns jetzt in dieser Ungewissheit und werden uns noch lange darin lassen. Welche Atomigkeit hat z. B. das Eisen? Ich verweise übrigens auf das, was ich in dieser Beziehung in dieser Zeitschr. V. 87 [2]) und 129 gesagt habe.

Die Schwierigkeit der Entscheidung der Frage, wievielaffin ein Element sei, liegt nicht bloss darin, dass wir niemals bestimmt wissen, ob wir seine höchstmögliche Verbindungsstufe kennen und

1) „Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit.“ Berzelius.

2) Loth. Meyer hat in seiner o. a. Schrift S. 100 dieselbe Ansicht ausgesprochen und dieselben Vergleichsbeispiele gewählt, welche ich d. Zeitschrift V. 87 Scheurer-Kestner entgegen gehalten habe.

nicht sehen können, welche Aequivalente im Moleküle direct miteinander verbunden sind, ($SO_3$) sondern auch darin, dass wir oft nicht zu ermitteln vermögen, ob eine Verbindung nur ein einziges chemisches Molekül ausmacht oder eine physikalische Aneinanderlagerung mehrerer darstellt ($SCl_4$). So hält z. B. Kekulé viele Verbindungen für solche physikalische Aneinanderlagerungen mehrerer chemischen Moleküle, die andere Chemiker aus einem chemischen Moleküle bestehend ansehen. Es müssen hier gewiss noch ganz andere, sicherere Hilfsmittel zugezogen werden, als die Dampfdichtebestimmungen nach den bisher üblichen Methoden, ehe wir das letzte Wort darüber reden können.

Die Dampfdichtebestimmung des Salmiaks von Deville und Troost hat 1,0 statt 0,93 ergeben. Ich habe schon in der Anm. 2 S. 643 im Band VI dieser Zeitschr. gesagt, diese Bestimmung lasse vermuthen, „dass der Salmiak sich bei der Temperatur, bei welcher seine Dampfdichte genommen wurde, noch nicht vollständig zersetzt hatte.“ Auch Lothar Meyer spricht (dessen Schrift S. 107) dieselbe Vermuthung aus. Sollte man da nicht versucht werden zu erwarten, dass bei einer wenig niedrigeren Temperatur, als bei welcher die Bestimmung ausgeführt ist [1]), der ganze Salmiakdampf noch die Zusammensetzung $NH_4Cl$ besitzt? Man müsste suchen, bei dem Erhitzen unter der quasi Anzündungstemperatur zu bleiben.

Gesetzt nun den Fall, (die Resultate, welche K. Thann. (Ann. Chem. Pharm. CXXXI 134) beim Zusammenleiten von ClH und $NH_3$ bei 330° bis 340° erhielt, sprechen dafür,) das Experiment bestätige die ausgesprochene Erwartung, wird man dann nicht den Einwand erheben, der Salmiakdampf sei nicht hoch genug erhitzt, er sei noch nicht vollkommen gasförmig gewesen?

1) Ich habe es schon d. Zeitschr. VI. 643 Anm. 1) als fraglich hingestellt, ob bei der angeführten Bestimmung die Temperatur in dem Salmiakgefäss nicht höher war als 350°, weil ich überzeugt bin, dass die Temperatur während der Zersetzung des Salmiaks (wie aller sich zersetzenden Substanzen) analog der Verbrennungstemperatur höher ist, als bei ihrem Beginn, analog der Anzündungstemperatur.

Ich denke aber, man wird auch noch die Mittel finden, den wirklichen Gaszustand bei jeder Dampfdichtebestimmung experimentell zu beweisen. Vor der Hand wird man zugestehen müssen, dass unsere Dampfdichtebestimmungen nicht die nöthige Sicherheit gewähren für die Entscheidung der Frage, ob eine Substanz ein einziges chemisches Molekül oder eine Aneinanderlagerung von mehreren ist.

Es erscheint mir bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse zum Mindesten verfrüht über verschiedene als bestimmt angenommene Atomigkeiten eines Elements zu streiten, da eine sichere Entscheidung doch nicht möglich ist.

Wir sind in allen auf die Frage über die Atomigkeit bezüglichen Fällen meines Dafürhaltens genöthigt, zunächst alle Möglichkeiten in Betracht zu ziehen und zu notiren und dann müssen wir suchen durch die Entdeckung neuer Thatsachen die Anzahl dieser Möglichkeiten mehr und mehr einzuschränken, bis wir schliesslich auf einer einzigen stehen bleiben.

Ich hoffe später ausführlicher auf diesen Gegenstand zurück zu kommen und vielleicht einige darauf bezügliche neue Thatsachen beibringen zu können.

Heidelberg den 10. October 1864.

Vgl. ferner diese Zeitschr. VI. 65. 97. 609. 650 u. 736.

---

## *Aug. Mayer* Ueber einige Aether zweiatomiger Alkohole.

Compt. rend. LIX. 444.

*Bibenzoesaures Propylen.* Wurtz [1]) erhielt das bibenzoesaure Aethylen durch längeres Erhitzen von Aethylenbromür mit benzoesaurem Silber. Beim Reagiren von benzoesaurem Silber auf Propylenbromür und Behandeln der Reactionsproducte mit Aether und kohlensaurem Natron erhielt man eine Lösung von bibenzoesaurem Propylen. Dasselbe setzt sich in grossen wohl ausgebildeten farblosen oder schwach gelblichen Krystallen ab. Nach den

1) Jahresber. 1859 486 D. Red.

von Friedel ausgeführten krystallographischen Bestimmungen sind diese Krystalle isomorph mit denen von bibenzoesaurem Aethylen.

Sie sind unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien, löslich in Aether und Alkohol. Schmelzen bei 72° und destilliren ohne zersetzt zu werden bei einer Temperatur, die über 300° liegt.

Die Analyse führte zu der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_3H_6 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O_2$$

Das *bibenzoesaure Amylen* lässt sich auf ähnliche Weise darstellen. Es krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in farblosen glänzenden Tafeln, welche manchmal die Länge von 3 Centimetern erreichen. Leider ist es nicht möglich, sie krystallographisch zu bestimmen. Sie schmelzen bei 123°. Die Analyse führte zu folgender Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_5H_{10} \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O_2$$

Das *bisalicylsaure Aethylen* wurde schon von Gilmer [1]) bereitet. Die Beobachtungen, welche ich gemacht, stimmen mit denen von Gilmer überein, nur in Bezug auf die Löslichkeit in Aether sind unsere Beobachtungen verschieden. Nach meinen Versuchen ist das bisalicylsaure Aethylen löslicher in Aether als in Alkohol und wird durch Aether nicht aus seiner alkoholischen Lösung niedergeschlagen. Wenn man die zuerst angeschossenen Krystalle wieder auflöst, so erhält man grosse farblose oder gelbliche Prismen. Diese Krystalle schmelzen bei 83°. Die Analyse führte zu folgender Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \begin{matrix} C_2H_4 \end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O_2$$

Das *bisalicylsaure Propylen* bekommt man in analoger Weise. Bei der Fortsetzung dieser Arbeit hoffe ich detailirtere Beobachtungen mittheilen zu können.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium von Wurtz ausgeführt.

1) Diese Zeitschr. V 535. D. Red.

## *J. Natanson.* Empfindlichste Reaction auf Eisen.

Ann. Chem. Pharm. CXXX. 246.

Verf. beschreibt seine Reaction mit folgenden Worten:

„Die kleinsten Spuren von Eisenoxydsalzen, die mittelst Rhodankalium nur durch eine zweifelhafte gelbliche oder auch keine wahrnehmbare Färbung der Flüssigkeit angezeigt werden, können ausgezeichnet schön und deutlich nachgewiesen werden, wenn man nach Zusatz von Rhodankalium auf die Eisenoxydsalze enthaltende kaum oder gar nicht gefärbte Flüssigkeit etwas Aether giesst und schwach schüttelt. Der Aether löst die ganze Menge des gebildeten Eisenrhodanids und färbt sich dabei sehr schön rosenroth."

„Die Färbung ist bei geringen Spuren ähnlich der, welche kleine Jodmengen dem Chloroform verleihen. Bei grösseren Quantitäten von Eisenrhodanid ist sie natürlich blutroth."

Verf. meint, dass dieses Verfahren besonders sehr geeignet sei, um Spuren von Eisen in durch fremde Substanzen gelblich gefärbten Flüssigkeiten zu entdecken. Er hat mit Hilfe desselben in Platinchlorid und in Schwefelsäure Eisen nachgewiesen, nachdem alle bekannten Reactionen negative Resultate gegeben hatten.

[Da diese Mittheilung in viele Zeitschriften übergegangen ist, so halte ich es für zweckmässig darauf aufmerksam zu machen, dass Natanson's Reaction unter bestimmten von ihm selbst nicht näher angegebenen Bedingungen nicht zum Vorschein kommt. Wenn man nämlich zu einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung einen Tropfen einer concentrirten Schwefelcyankaliumlösung hinzufügt, so kann der Fall eintreten, dass die Flüssigkeit vollkommen farblos bleibt oder so gar schwach weiss getrübt wird. Setzt man dann Aether hinzu, so tritt keine Spur von Färbung ein. Fügt man dann aber einen Tropfen Salzsäure hinzu, und schüttelt, so erscheint die Reaction, aber noch sehr schwach, giebt man nun weiter einige Tropfen Schwefelcyankalium zu, so kann die Reaction noch bedeutend verstärkt werden.

Die Färbung des Aethers bei mehr Schwefelcyaneisen ist nicht blutroth, sondern tief purpurroth. Setzt man dem roth gefärbten Aether viel Schwefelcyankalium zu, so verschwindet die Färbung vollständig. Ebenso verhält sich weinsaures Natronkali und wahr-

scheinlich auch die Salze der Traubensäure und Aepfelsäure wie Delffs (Jahresber. 1859, 210) sowie der Citronsäure wie Spiller (Jahresber. 1857 570) beziehungsweise Delffs (a. o. a. O.) für die wässrige Lösung nachgewiesen hat. Selbst essigsaures Natron schwächt die Reaction bedeutend. Setzt man andererseits einer Eisenchloridlösung viel Salzsäure und nachher Schwefelcyankalium zu, so kann die Färbung des Aethers derjenigen sehr ähnlich werden, welche eine ätherische Bromlösung zeigt. Durch Verdünnen mit Wasser geht die gelbe Färbung in rosenroth über. E.]

---

## *E. Erlenmeyer.* Zur chemischen Technik.

*Nachweisung von Jod, Brom, Chlor in organischen Substanzen.*

Ich bin in den letzten Jahren häufig in der Lage gewesen, flüssige organische Verbindungen, welche aus Jodüren dargestellt waren, auf einen Rückhalt an letzteren zu prüfen und habe mich dazu folgender höchst einfachen Manipulation bedient.

Von der zu untersuchenden Flüssigkeit bringe man auf bekannte Weise einige Tropfen in den langen Schnabel eines sog. Kügelchens, wie man sie zur Aufnahme von Flüssigkeiten benutzt, die der organischen Elementaranalyse unterworfen werden sollen. Das so vorbereitete Kügelchen schiebe man, den offenen Schnabel nach unten gerichtet in ein gewöhnliches Proberohr, dessen Boden man auf einer freien Lampe zum schwachen Glühen erhitzt. Lässt man nun die Flamme auf den Theil des Proberohrs, wo das geschlossene Ende des Kügelchens liegt wirken, so ergiesst sich die Flüssigkeit in das Rohr und zersetzt sich an dem glühenden Boden indem das Jod daraus frei wird.

Ist der Gehalt der Flüssigkeit an Jodür nicht zu gering gewesen, so lässt sich auf einem weissen Hintergrund oder beim Einsehen von oben ganz deutlich violetter Joddampf erkennen. Ist die Menge sehr unbedeutend, so lässt sich immer noch mit Hilfe eines mit feuchtem Stärkekleisterpapier umwickelten Glasstabes, den man in das Centrum des Proberohrs einführt, Jod nachweisen. Ich

be diese Manipulation sehr häufig in Anwendung gebracht und hat mich niemals im Stich gelassen.

Auch Brom- und Chlorhaltige Flüssigkeiten lassen sich in ähn- ıer Art untersuchen, man braucht nur nach der Zersetzung der ;anischen Substanz etwas Wasser in das Proberohr zu bringen ›r die Mündung desselben unter Wasser, das sich in einem an- ·en Proberohr befindet zu tauchen, die gebildete Brom- oder lorwasserstoffsäure löst sich auf und lässt sich in der wenn nö- g filtrirten Lösung mit Silberlösung, beziehungsweise mit Chlor- sser und Aether oder Chloroform nachweisen. Auch feste Sub- nzen lassen sich auf die Halogene prüfen, indem man sie auf ı erhitzten Boden des Proberohrs streut und im Uebrigen wie ;egeben verfährt.

*Asbestbad bei Destillationen.* Bei der Destillation von Flüs- keiten, welche leicht stossen, sowie bei allen fractionirten De- ationen besonders von Gemengen solcher Flüssigkeiten, welche an hohen Siedepunkt haben, fand ich es sehr vortheilhaft, das tillationsgefäss auf ein Drahtnetz zu stellen, auf welchem As- t in dünner, aber dichter Schicht ausgebreitet ist. Man kann ı des so häufig im Handel vorkommenden spröden und kurzfa- gen Asbets bedienen, welcher zu Pfropfen doch nicht verwend- ist. Die auf solchem Asbestbad erhitzten Flüssigkeiten sieden z ruhig und regelmässig und wenn man auch die Wände des ässes, welche nicht von Flüssigkeit berührt sind mit Asbest giebt indem man das Drahtnetz entsprechend anschmiegt, so den sie weit weniger überhitzt als wenn man ein blosses Draht- s oder ein Sandbad anwendet. Ich habe dieses Asbestbad jetzt so vielen Fällen mit grossem Vortheil angewendet, dass ich es gutem Gewissen empfehlen kann Es braucht kaum hinzuge- ; zu werden, dass es auch beim Kochen mit aufsteigendem hlrohr etc. angewendet werden kann.

# Studien über das Glycerin in seiner Eigenschaft als mehratomiger Alkohol.

Von *Emil Erlenmeyer*.

H = 1 C = 12 O = 16.

Bekanntlich haben Berthelot und de Luca [1]) schon vor längerer Zeit gezeigt, dass man bei der Einwirkung von $PJ_2$ auf Glycerin einen Körper erhält, von der Zusammensetzung $C_3H_5J$, welchen man Jodallyl genannt hat, und dass neben diesem immer eine gewisse Menge Propylengas entsteht.

Die genannten beiden Chemiker [2]) haben dann weiter gefunden, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin in zugeschmolzenem Rohr bei 100° ein Jodhydrin gebildet wird, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $C_6H_{11}JO_3$ ausgedrückt haben.

Trotz dieser Erfahrungen hegte ich in Folge einer etwas abgeänderten Betrachtungsweise der Alkohole und ihrer Derivate, welche ich [3]) im Jahre 1861 aufgestellt hatte, die Vermuthung, es müsste möglich sein, das Glycerin durch Jodwasserstoff zurückzuführen in Propylglycol und Propylalkohol. Gleichzeitig konnte ich aber, eingedenk der Resultate, welche die Reaction von $PJ_2$ auf Glycerin geliefert hatte auch die Möglichkeit nicht ausser Acht lassen, dass der Jodwasserstoff auf das Glycerin zunächst nach folgender Gleichung einwirken könne:

$$\overset{\prime\prime\prime}{(C_3H_5)}\overset{\prime}{(OH)}_3 + 3(HJ) = C_3H_5J_3 + 3(H_2O)$$

und dass dann von dem gebildeten Trijodhydrin 2 Atome Jod als 1 Mol. abfallen könnten [4]). Ich liess in einer mit Kühler verbundenen Retorte Jodwasserstoff auf einen Ueberschuss von Glycerin einwirken und erhielt als Destillationsproduct Jodallyl. Als ich bei Wiederholung der Reaction die Menge der Jodwasserstoffsäure vermehrte, beobachtete ich, „dass das Jodallyl allmä-

1) Jahresber. 1854. 451.

2) ibid. 454.

3) Diese Zeitschr. IV. 202.

4) ibid. IV. 362.

nicht in reinem Zustande erhalten, namentlich nicht frei von *Azotoluid* dargestellt werden. Doch lassen Bildung und Zersetzung dieses Körpers keine Zweifel über seine Natur. So erhält man, wenn man auf 1 Molekül Nitrotoluol 3 Atome Natrium anwendet, fast nur den öligen Körper, bei einer grösseren Menge Natrium treten die Krystalle (Azotoluid) in überwiegender Menge auf. Endlich habe ich noch gefunden, dass der ölige Körper mit Natriumamalgam behandelt, direct in Azotoluid übergeht.

Sehr auffallend ist übrigens die geringe Ausbeute an Azotoluid, welche man bei der Zersetzung des Nitrotoluols beobachtet Sie steht in gar keinem Verhältnisse zur theoretischen Menge. Es scheinen noch einige andere Körper zu entstehen, mit deren genauerer Untersuchung ich beschäftigt bin.

Schwefelammonium wirkt auf Azoxytoluid ein und liefert krystallisirte Producte, welche *Hydrazotoluid* zu enthalten scheinen.

2. *Nitronaphtalin* wird in alkalischer Lösung ebenfalls leicht von Natriumamalgam zersetzt. Leitet man hierauf einen Strom Kohlensäure durch die Lösung so scheidet sich eine flockige Masse aus, die man mit Alkohol mehrere Mal auskocht, dann in Chloroform löst und aus dieser Lösung wieder durch Alkohol fällt. So erhält man einen amorphen, pulverigen dunkelgelben Körper, der in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist und sich nur in Chloroform leicht löst. Dieser Körper ist *Azoxynaphtalid*. Er ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

*Analyse.*

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 80,6 | 80,4 |
| H | 4,6 | 4,9 |
| N | 9,3 | 9,0 |
| O | 5,5 | — |
| | 100,0 | |

Die Unlöslichkeit des Azoxynaphtalids hat mich verhindert, dasselbe weiter zu reduciren.

Ich habe diese Arbeit unter der Leitung des Hrn. Dr. Beilstein im chemischen Laboratiorium zu Göttingen ausgeführt, und behalte mir die weitere Untersuchung obiger Körper vor.

Göttingen, den 14. August 1864.

# Studien über das Glycerin in seiner Eigenschaft als mehratomiger Alkohol.

Von *Emil Erlenmeyer*.

H = 1 C = 12 O = 16.

Bekanntlich haben Berthelot und de Luca [1]) schon vor längerer Zeit gezeigt, dass man bei der Einwirkung von $PJ_2$ auf Glycerin einen Körper erhält, von der Zusammensetzung $C_3H_5J$, welchen man Jodallyl genannt hat, und dass neben diesem immer eine gewisse Menge Propylengas entsteht.

Die genannten beiden Chemiker [2]) haben dann weiter gefunden, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin in zugeschmolzenem Rohr bei 100° ein Jodhydrin gebildet wird, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $C_6H_{11}JO_3$ ausgedrückt haben.

Trotz dieser Erfahrungen hegte ich in Folge einer etwas abgeänderten Betrachtungsweise der Alkohole und ihrer Derivate, welche ich [3]) im Jahre 1861 aufgestellt hatte, die Vermuthung, es müsste möglich sein, das Glycerin durch Jodwasserstoff zurückzuführen in Propylglycol und Propylalkohol. Gleichzeitig konnte ich aber, eingedenk der Resultate, welche die Reaction von $PJ_2$ auf Glycerin geliefert hatte auch die Möglichkeit nicht ausser Acht lassen, dass der Jodwasserstoff auf das Glycerin zunächst nach folgender Gleichung einwirken könne:

$$\overset{'''}{(C_3H_5)}\overset{'}{(OH)}_3 + 3(HJ) = C_3H_5J_3 + 3(H_2O)$$

und dass dann von dem gebildeten Trijodhydrin 2 Atome Jod als 1 Mol. abfallen könnten [4]). Ich liess in einer mit Kühler verbundenen Retorte Jodwasserstoff auf einen Ueberschuss von Glycerin einwirken und erhielt als Destillationsproduct Jodallyl. Als ich bei Wiederholung der Reaction die Menge der Jodwasserstoffsäure vermehrte, beobachtete ich, „dass das Jodallyl allmä-

1) Jahresber. 1854. 451.
2) ibid. 454.
3) Diese Zeitschr. IV. 202.
4) ibid. IV. 362.

lig verschwand und dafür Jodpropyl auftrat [1])". Ich habe darauf die Methode der Darstellung des letzteren näher beschrieben [2]).

Aus diesem Propyljodür, dessen Siedepunkt bei 89,37° (corr.) unter 755 mm. Druck gefunden wurde, stellte ich später einen Alkohol dar. Ich habe die Erscheinungen, welche bei der Bildung dieses Alkohols und bei dessen Destillation auftreten, mitgetheilt [3]).

Der Alkohol selbst zeigte Eigenschaften, welche ihn als übereinstimmend mit dem Propylalkohol, den Berthelot [4]) aus Propylen durch Vereinigung mit Schwefelsäure und Zersetzung der Verbindung mittelst Wasser erhalten, und verschieden von dem, welchen Chancel [5]) in dem Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins entdeckt hatte, erscheinen liessen.

Einige Zeit nach Anstellung meiner o. a. Versuche hat Wurtz [6]) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propylglycol ein Jodür erhalten, dessen Siedepunkt er bei 93° unter 764,5mm Druck gefunden hat, das unstreitig mit dem meinigen aus Glycerin identisch ist. In neuester Zeit spricht sich Wurtz [7]) selbst dahin aus, dass er zu glauben veranlasst sei, das Propyljodür aus dem Propylglycol sei Propylenjodhydrat.

Dann hat Friedel [8]) durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Aceton einen Alkohol erhalten, welcher die Eigenschaften des Propylalkohols von Berthelot zeigte und mit Jod und Phosphor ein Jodür lieferte, das zwischen 90° u. 95° siedete. Kolbe [9]) machte darauf aufmerksam, dass dieser Alkohol bei der Oxydation nicht einen Aldehyd, sondern ein Aceton liefern würde, und der von

1) Diese Zeitschr. IV. 673.
2) ibid. V. 43.
3) ibid. VI. 388.
4) Dessen Chim. org. fond sur la Synthèse I, 114.
5) Jahresber. 1853. 503 etc.
6) Diese Zeitschr. IV. 641.
7) Compt. rend. LIX. 97.
8) Diese Zeitschr. V. 460.
9) ibid. V. 687.

ihm früher [1]) als dimethylirter Methylalkohol bezeichnete Alkohol sein müsste.

Friedel [2]) hat darauf seinen Alkohol der Wirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgesetzt und gefunden, dass er in der That zu Aceton oxydirt wird. Später hat Berthelot [3]) ebenfalls seinen Alkohol aus Propylen mit Chromsäure behandelt und Aceton daraus gewonnen

Wiewohl nun kaum noch ein Zweifel sein konnte über die Identität meines Alkohols mit dem von Berthelot, so habe ich doch auch einen Oxydationsversuch gemacht und bin zu demselben Resultat gekommen wie er. Damit war nun auch zugleich die Identität meines Alkohols mit dem von Friedel, d. h. mit dem Acetonalkohol oder dem dimethylirten Methylalkohol dargethan.

In neuester Zeit hat Simpson [4]) mitgetheilt, dass man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodallyl ein Jodpropyl erhalte, aus welchem man durch den Oxalsäureäther hindurchgehend Propylalkohol gewinnen könnte. Obgleich mir darin eigentlich nur eine Bestätigung der schon im Jahre 1861 von mir angegebenen Thatsache (vgl. S. 632/633) zu liegen schien, so war ich doch veranlasst, den Versuch von Simpson zu wiederholen, weil dieser den Siedepunkt seines Propyljodürs um einige Grade höher gefunden hat (zwischen 92°–94°) als ich. Ich destillirte ein Gemenge der stöchiometrisch erforderlichen Quantitäten von Jodallyl und concentrirter Jodwasserstofflösung von dem Siedepunkt 126° in demselben Apparat, den ich zur Darstellung des Propyljodürs aus Glycerin angegeben habe, mit der Vorsicht, dass ich die Retorte auf ein Asbestbad setzte und erhielt in der That dasselbe Propyljodür wie dort [5]).

1) Dessen Lehrb. der organ. Chemie I. 761.

2) Bull. soc. chim. Mai 1863

3) Diese Zeitschr. VII. 88.

4) Ann. Chem. Pharm. CXXIX 127.

5) Ich hatte zuerst das Gemisch von Allyljodür und Jodwasserstoff in einem zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang bei 100° erhitzt. Es hatte zwar Jodabscheidung stattgefunden, aber augenscheinlich in zu geringer Menge. Als ich das Rohr vor der Lampe öffnete, strömte ein mit leuchten-

Wenn man die Analyse, welche Simpson von seinem Propyljodür gemacht hat, näher betrachtet, so ergiebt sich, dass derselbe ein Präparat unter den Händen hatte, das noch etwas Allyljodür enthielt, und damit erklärt sich wohl zugleich der höhere Siedepunkt, welchen er gefunden hat. Auch das Propyljodür, welches ich aus Allyljodür mit Jodwasserstoff dargestellt hatte, lieferte denselben Alkohol, den ich der Kürze wegen Acetonalkohol, Pseudopropylalkohol nennen will.

Auch Linnemann [1]) giebt an, dass er durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Acrolein einen Propylalkohol erhalten habe, welcher mit dem Acetonalkohol im Siedepunkt übereinstimmt, aber ausserdem habe sich dabei noch ein zweiter höher siedender in Wasser nicht in allen Verhältnissen löslicher Propylalkohol gebildet, den Linnemann für mit dem von Chancel übereinstimmend erachtet. Diese Reaction war mir aus verschiedenen Gründen im höchsten Grade interessant und ich versuchte desshalb dieselbe zu wiederholen. Bei zwei Versuchen, die ich nach Linnemann's Angabe ausführte, gelang es mir leider nicht einen alkoholartigen Körper zu gewinnen. Das Acrolein ging der Hauptmasse nach in Disacryl oder ähnliche amorphe Körper über und das Destillat lieferte nur einige Tropfen eines dicklichen Oels von schwachem Rauchgeruch, dessen Eigenschaf-

---

der Flamme brennendes Gas aus, das ich für Propylen zu halten geneigt bin. Ich habe leider bisher keinen Bestätigungsversuch machen können, aber es ist mir sehr wahrscheinlich, dass Jodwassersoff auf Allyljodür in erster Linie nach folgender Gleichung wirken kann:

$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2$$

Ist das richtig, so ist damit auch vielleicht das Auftreten von Propylen neben Allyljodür bei der Reaction von $PJ_2$ auf Glycerin verständlich. Bei der von Claus (dessen Inauguraldissertation Freiburg) angegebenen Methode bildet sich ebenfalls immer Propylen, aber es entsteht auch dabei stets eine gewisse Menge Propyljodür. Für die Darstellung von Allyljodür, das frei sein soll von Propyljodür scheint es unerlässlich, dass man das Glycerin im Ueberschuss auf fertigen Jodwasserstoff oder auf vorher gebildeten $PJ_2$ einwirken lässt. Die Bildung von Propylen scheint nach meinen sehr häufig wiederholten Versuchen nicht ganz vermieden werden zu können.

1) Ann. Chem. Pharm. CXXV. 307.

ten nicht näher studirt werden konnten. Ich werde jedoch noch einmal versuchen zu demselben Resultat zu gelangen wie Linnemann.

Aus Gründen, die ich in einer späteren Abhandlung entwickeln will, erschien es mir ganz besonders wünschenswerth, zu sehen, ob auch der Allylalkohol durch Wasserstoffaufnahme in den Acetonalkohol übergehe oder einen isomeren Alkohol liefere. Ich stellte mir nach der von Cahours und Hofmann [1]) angegebenen Methode Allylalkohol dar. Ich muss übrigens bemerken, dass derselbe aus bei 206°/207° siedendem Oxalsäureallyläther dargestellt nicht den anfangs von Cahours und Hofmann gefundenen Siedepunkt von 103°, sondern den später von Hofmann [2]) beobachteten von 92°/94° zeigte.

Ich brachte denselben in concentrirter und verdünnter wässrigen Lösung mit Natriumamalgam im Ueberschuss zusammen, aber ich konnte in keinem Fall ein Product erhalten, welches frei von dem Geruch des Allylalkohols war. Vom Anfang bis ans Ende der Reaction entwickelte sich Wasserstoff. Es scheint mir hiernach zum Mindesten schwierig den Allylalkohol überhaupt oder vollständig in Propylalkohol überzuführen. Die Quantitäten, welche ich in Arbeit genommen hatte (8 grm.), gestatteten auch nicht, durch fractionirte Destillation eine Trennung der beiden vielleicht neben einander vorhandenen Alkohole zu bewerkstelligen. Ich werde jedoch den Versuch mit grösseren Quantitäten wiederholen. Es lässt sich übrigens nach den bisherigen Erfahrungen wohl erwarten, dass auch der Allylalkohol den Acetonalkohol liefern wird, wenn sich überhaupt Wasserstoff ohne Weiteres damit verbindet; denn nach Cahours und Hofmann geht der erstere mit Jodphosphor in Allyljodür über, dieses aber liefert nach meinen und Simpsons Beobachtungen mit Jodwasserstoff das Jodür des Acetonalkohols und kann in diesen übergeführt werden.

Die Bildung des Acetonalkohols aus dem Propyljodür gelingt auch in der Weise, dass man dieses zunächst in Propylen über-

1) Ann. Chem. Pharm. CII. 285.

2) ibid. Anmerkung auf S. 289.

führt und dann nach der Methode von Berthelot verfährt. Wenn man Propyljodür mit weingeistigem Kali auf dem Wasserbad in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr erhitzt, so entwickeln sich Ströme von Propylen und es scheint sich dabei kein gemischter Aether zu bilden, wenigstens liess sich durch Versetzen mit viel Wasser aus der Flüssigkeit im Reactionsgefäss nichts abscheiden.

Wenn man das Propylen durch kalt gehaltenes Wasser leitet und längere Zeit über Wasser, mit dem man es öfter schüttelt, stehen lässt und dann in concentrirte Schwefelsäure einleitet, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher durch Destillation mit Wasser der Acetonalkohol gewonnen wird. Diese Methode liefert jedoch nicht blos Acetonalkohol. Beim Einleiten des Propylens in die Schwefelsäure bemerkt man, dass sich auf deren Oberfläche eine geringe Schicht einer leichteren Flüssigkeit absondert, welche nach oberflächlicher Vergleichung mit dem Hexylen viel Aehnlichkeit hat. Beim Schütteln löst sie sich in der Schwefelsäure auf und bei sogleich darauf folgendem Verdünnen mit Wasser scheidet sich wieder eine oben aufschwimmende Flüssigkeit ab, welche den Geruch des Hexylalkohols aus Mannit besitzt. Beide Flüssigkeiten hatten sich nicht in so grosser Menge gebildet, dass man sie genauer studiren konnte. Berthelot [1]) giebt schon an, dass sich die mit Propylen verbundene Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser trübe und einen Geruch zeige, der dem von Cypressen und Schieferölen ähnlich sei. Danach scheint es, als habe Berthelot die genannten Körper in noch geringerer Menge unter den Händen gehabt als ich. Kurze Zeit nach der Anstellung meiner Versuche mit dem Glycerin habe ich, gestützt auf meine oben citirte Betrachtungsweise, nach welcher ich die mehratomigen Alkohole für Hydroxylsubstitute der einatomigen Gährungsalkohole hielt, in Gemeinschaft mit J. A. Wanklyn den Mannit der Einwirkung von Jodwasserstoff ausgesetzt. Bekanntlich erhielten wir dabei Producte, welche zwar die Zusammensetzung des Hexyljodürs, Hexylalkohols Hexylaldehyds hatten, aber in ihren Eigenschaften verschieden waren

1) Dessen Chim. org. I. 114.

von Faget's Gährungshexylalkohol und dessen resp. Derivaten. Später haben wir mit Melampyrin ein ganz ähnliches Resultat bekommen und de Luynes erhielt aus dem Erythrit durch Jodwasserstoff ein Jodür, das zwar mit dem aus Gährungsbutylalkohol von Wurtz dargestellten gleichen Siedepunkt hatte, aber im Uebrigen verschiedene Eigenschaften zeigte und einen von dem Gährungsbutylalkohol verschiedenen Alkohol lieferte.

Wenn man nun alle die von andern Chemikern und von mir gemachten Beobachtungen zusammenfasst und überblickt, so kann man sich veranlasst fühlen, die von mir 1861 aufgestellte Betrachtungsweise für irrig zu erklären, wenigstens so weit sie die in der Natur vorkommenden bis jetzt in dieser Richtung studirten mehratomigen Alkohole betrifft, weil diese nicht Hydroxylsubstitute der Gährungalkohole, sondern anderer mit diesen metameren Alkohole zu sein scheinen, die man früher nicht kannte, oder wenigstens nicht für verschieden von den Gährungsalkoholen hielt.

Wenn man aber die Bildung des mit dem Gährungspropylalkohol metameren Alkohols aus dem Glycerin genauer verfolgt, so lässt sich dieselbe noch anders auffassen, als durch directe Resubstitution von 2(OH) durch 2H.

Man kann sich denken, dass der Jodwasserstoff aus dem Glycerin zunächst den Körper $C_3H_5J_3$ erzeugt, dass von diesem aber 2 Atome Jod abfallen und auf die übrigbleibende Verbindung $C_3H_5J$ nun weiter Jodwasserstoff nach folgender Gleichung einwirkt:

$$C_3H_5J + 2(HJ) = C_3H_7J + J_2$$

Man könnte behaupten, dass das so entstandene $C_3H_7J$ ein anderer Körper sei, wie das Propyljodür aus dem Gährungspropylalkohol, weil bei der vorhergehenden Bildung von $C_3H_5J$ eine Umlagerung in dem Kohlenstoffkern stattgefunden habe, oder das Jod mit einem anderen Kohlenstoffäquivalent verbunden sei, wie in dem Gährungspropyljodür, so dass das so entstehende $C_3H_7J$ ein Monojodpropylhydrür und der daraus entstehende Alkohol ein Monohydroxypropylhydrür sei.

Die Reihenfolge der Reactionen nach der letzten Annahme sich so ausdrücken.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH = [C_3H_5(OH)_2]OH \\ CH_2OH \end{array}$$

Glycerin

$$\begin{array}{l} CH_2J \\ CHJ = [C_3H_5J_2]J \\ CH_2J \end{array}$$

Trijodhydrin

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CHJ = [C_3H_5J] \\ CH_2 \end{array}$$

Jodallyl

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHJ = [C_3H_6J]H \\ CH_3 \end{array}$$

Monojodpropylhydrür.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH = [C_3H_6OH]H \\ CH_3 \end{array}$$

Monohydroxypropylhydrür,

nd der Gährungspropylalkohol wäre:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 = [C_3H_7]OH \\ CH_2OH \end{array}$$

Propylhydroxylür

as Jodür daraus

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 = [C_3H_7]J \\ CH_2J \end{array}$$

Venn oxydirende Substanzen auf das Hydroxypropylhydrür ken, so werden 2 Wasserstoffatome entzogen und es entsteht

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ CO & \text{oder} & CO \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Aceton

nd aus dem Gährungspropylalkohol gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CHO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ H \end{array} CO$$

Propylaldehyd.

Will man sich ferner noch Rechenschaft geben über die Entstehung und die relative Constitution des Propylens, so könnte man sich denken, dass durch die Einwirkung von nascentem Wasserstoff (Jodwasserstoff oder Quecksilber und Salzsäure) auf Allyljodür zunächst

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH \end{array}$$

gebildet würde [1]) das sich dieses aber sofort umsetzte in

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{array} \quad \text{Propylen,}$$

diess wird einigermassen wahrscheinlich, wenn man daran denkt, dass das Amylen ebenfalls ein Pseudojodür oder Jodamylhydrür und einen Pseudoalkohol oder ein Hydroxyamylhydrür bildet.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Amylen aus dem Amylalkohol in folgender Weise entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH \\ CH_2OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH \end{array}$$

Amylalkohol, das

sich sofort umsetzt in

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ C \\ CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ C \\ CH_2 \\ CH_3 \end{array}$$

---

1) Man könnte auch sagen, das Allyljodür sei $\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH_2J \end{array}$ und das daraus durch Wasserstoff entstehende $\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH_3 \end{array}$ verwandle sich entweder zuerst in $\begin{array}{l} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{array}$, oder wenn Jodwasserstoff direct darauf wirke, so verbinde sich Jod mit CH und H mit $CH_2$ zu der Verbindung $\begin{array}{l} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{array}$

Wenn nun auf dieses Jodwasserstoff einwirkt, so verbindet sich H und J mit dem Kohlenstoffatom, welches noch zwei freie Aequivalente hat, so dass also nicht das Amyljodür, sondern ein Jodamylhydrür entsteht.

Wenn man diese Reactionsreihen für möglich hält, so könnte man damit die Ansicht vertheidigen, die polyatomen Alkohole seien Hydroxylsubstitute der Gährungsalkohole. Da aber noch andere Entwicklungsweisen für möglich gehalten werden können, so muss man vorläufig die Frage noch offen lassen, ob diese Ansicht mehr Wahrscheinlichkeit hat oder die, welche ich diese Zeitschrift VII. 18. ausgesprochen habe, nach welcher die in der Natur vorkommenden polyatomen Alkohole von Haus aus Hydroxylsubstitute von Ketonalkoholen sein müssten.

---

*Umwandlung des Pseudopropyljodürs in Cyanür und die entsprechende Säure.*

Wenn man stöchiometrische Mengen von Cyankalium, das mit dem 4fachen Gewicht Alkohol übergossen ist, und Pseudopropyljodür in Röhren einschmelzt und 4 bis 5 Stunden im Wasserbad erhitzt, so erhält man eine bald heller bald dunkler braun gefärbte Flüssigkeit von widrigem zugleich an den von Knoblauch und Blausäure erinnernden Geruch. Beim Versetzen dieser Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich gewöhnlich noch etwas unzersetztes Jodür ab. Wendet man einen Ueberschuss von Cyankalium an, oder erhitzt länger als 6 Stunden, was besonders dann nöthig ist, wenn man die Reaction in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler vornimmt, so wird die Flüssigkeit tief dunkelbraun und trübe.

Ich habe die mit Wasser möglichst von Jodür befreite mit kohlensaurem Kali wieder abgeschiedene und mit wasserfreiem Kupfervitriol vollständig getrocknete weingeistige Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Sie fing bei 78° an zu sieden, das Thermometer stieg allmälig bis zu 84° (in einzelnen Fällen zuletzt weit über 100°), so dass es nicht möglich war auf diese Weise eine Trennung zu bewirken. Ich kann daher über die Eigenschaften

des Pseudopropylcyanürs nichts weiter angeben, als dass sein Siedepunkt dem des Alkohols sehr nahe zu liegen scheint und dass es sich durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht abscheiden lässt, selbst durch Chlorcalcium wollte es mir nicht gelingen.

Da es mir hauptsächlich um die Säure, welche dieses Cyanür liefert, zu thun war, so brachte ich geradezu in die weingeistige Lösung etwas Wasser und einen Ueberschuss von Kalihydrat und erhitzte in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler auf dem Asbestbad bis kein Ammoniak mehr austrat. In die rückständige Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet, von dem ausgeschiedenen kohlensauren Kali abfiltrirt und dieses mit Weingeist abgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die etwas gelblich gefärbte Salzmasse zog mit grosser Begierde Wasser an und zerfloss in kurzer Zeit zu einem dünnen Syrup, die daraus abgeschiedene Säure roch wie Gährungsbuttersäure. Ich führte sie zur leichteren Reinigung zunächst in Aether über, indem ich das Salz mit Weingeist und hierauf mit concentrirter Schwefelsäure übergoss. Nach längerem Stehen wurde Wasser hinzugefügt, der abgeschiedene Aether abgehoben und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

Er zeigte den angenehmen Geruch des Gährungsbuttersäureäthers und siedete unter 758mm. bei 110°/111° (corr.), bei 113° war das Gefäss trocken. Er hatte die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_2$.

Durch diese sehr nahe Uebereinstimmung im Siedepunkt dieses Aethers der Isobuttersäure mit dem Gährungsbuttersäureäther kam mir der Gedanke, ob nicht vielleicht die Gährungsbuttersäure selbst Isobuttersäure und verschieden von der Chevreul'schen Säure aus Butter sein möchte.

Wenn ich ausserdem bedenke, dass die Säure aus der Butter nach Chevreul in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist, die Gährungsbuttersäure aber, wenigstens die sehr verschiedenen Proben, welche ich bisher unter den Händen hatte mit wenig Wasser ölförmig abgeschieden wurden und sich auch beim Schütteln nicht auflösten, wenn ich ferner berücksichtige, dass sich die Bildung der Gährungsbuttersäure aus der Gährungsmilchsäure am einfach-

sten so erklären lässt, dass man annimmt, an die Stelle von OH im dem Hydroxyäthyl trete $CH_4$ ein, nach folgendem Schema:

$$2\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH,OH \\ CO,OH \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} CH_3 \\ CH,CH_3 \\ CO,OH \end{pmatrix} + 2CO_2 + 2H_2$$

Gährungsmilchsäure — Gährungsbuttersäure

so bin ich im Augenblick sehr geneigt, die Gährungsbuttersäure für Isobuttersäure zu halten.

Es muss mir natürlich aus diesem Grunde sehr daran gelegen sein, die verschiedenen Buttersäuren kennen zu lernen. Ich habe desshalb eine grössere Menge Butterseife vorbereitet, um die Chevreul'sche Säure darzustellen, ebenso will ich auch die aus Johannisbrod bereiten. In gleicher Weise habe ich damit begonnen, die Crotonsäuren verschiedenen Ursprungs darzustellen, um diese selbst mit einander zu vergleichen und daraus sowie aus der Bromcrotonsäure von Kekulé durch nascenten Wasserstoff Buttersäure zu erzeugen und zu sehen, ob und welcher Unterschied zwischen denselben existirt.

Schliesslich erinnere ich noch daran, dass auch die Buttersäure, welche bei der Oxydation des Ketons $C_6H_{12}O$ aus dem Pseudohexylalkohol entsteht, in Wasser nicht in allen Verhältnissen löslich ist. (vgl. diese Zeitschr. VI. 569.)

Als ich in der Section für Chemie und Pharmacie bei der Naturforscherversammlung in Giessen am 23. September einen Vortrag über die oben mitgetheilten Ergebnisse gehalten hatte, theilte Herr Prof. Engelbach mit, „dass bei der Electrolyse der Gährungsbuttersäure ein Alkohol von der Zusammensetzung des Propylalkohols, welchen er jedoch als Propylenhydrat betrachtet, sowie eine Verbindung von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Acetons auftreten" [1]). Diese Beobachtungen scheinen mir eine Stütze für meine Vermuthung zu sein, dass die Gährungsbuttersäure nicht Propylameisensäure sondern Methyloäthylameisensäure ist.

(Fortsetzung folgt.)

1) Vgl. Tageblatt der 39. Vers. deutsch. N. f. u. Aerzte Giessen S. 102.

## *A. Riche u. P. Berard.* Ueber die Bromsubstitute des Benzins und seiner Homologen.

1. *Benzin.* Es ist den Verff. gelungen zu den schon bekannten Mono-, Di- und Tribrombenzin noch das Tetrabrombenzin

$$C_{12}H_2Br_4$$

darzustellen.

*Bereitungsweise.* Man lässt in einem langhalsigen Kolben, um kein Brom zu verlieren, dieses auf Benzin einwirken. Es entsteht so das Dibrombenzin. Unter diesen Bedingungen, selbst beim Kochen findet keine tiefere Substitution statt. Die krystallinische Masse wird mit einem grossen Ueberschuss von Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 150° so lange erhitzt, als sich noch Bromwasserstoff bildet. Nach einiger Zeit füllt sich die Röhre mit kleinen Krystallen, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Da sie sich sehr wenig in Alkohol lösen, so ist es leicht möglich, sie von dem unangegriffenen Dibrombenzin, welches sehr leicht löslich ist, zu trennen.

*Eigenschaften.* Sehr weisse, leichte, seideartige Krystalle, welche bei 160° schmelzen und sich in Flocken verflüchtigen. Sie werden durch rauchende Salpetersäure beim Kochen damit in eine krystallisirte Substanz verwandelt von der Zusammensetzung:

$$C_{12}H(NO_4)Br_4.$$

Das Monobrombenzin liefert mit Salpetersäure ein krystallisirtes von Couper entdecktes Product der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_4BrNO_4$$

das bei Behandlung mit reducirenden Substanzen Bromanilin bildet, welches die Verff. vollständig krystallisirt erhalten haben. Sie analysirten es selbst und sein Platindoppelsalz.

Das Dibrombenzin, von welchem die Verff. nach der obigen Angabe grosse Mengen dargestellt haben, lieferte mit rauchender Salpetersäure das Product:

$$C_{12}H_3NO_4Br_2.$$

Dasselbe wurde durch eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoffschwefelammonium in eine Basis verwandelt, welche die wesentlichen Eigenschaften von Dibromanilin zeigt.

Die Verff. sagen: „Man weiss, dass das Benzin sich unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen mit Brom vereinigt zu einem Tribromür

$$C_{12}H_6 3Br_2$$

und dass dieses mit alkoholischem Kali behandelt Tribrombenzin bildet.“

$$C_{12}H_3Br_3.$$

Nach Laurent ist dieser letztere Körper krystallisirt, nach Mitscherlich ein wohlriechendes Oel. Die Verff. haben die Darstellung dieser Substanz wiederholt und einen vollkommen krystallisirten Körper bekommen, dessen Analyse genau mit der Zusammensetzung

$$C_{12}H_3Br_3$$

stimmende Resultate ergab.

2. *Xylen*. Die Verff. erhielten diesen Körper aus Steinkohlentheeröl. Das Brom fanden sie sehr lebhaft auf Xylen wirkend, aber es ist ihnen bis jetzt nicht gelungen andere als flüssige Producte zu bekommen, welche sich bei der Destillation zersetzen. Allein, als sie während 3 bis 4 Tagen ein Gemisch von Xylen und Brom sich selbst überliessen, dann mit Kalihydrat den Bromüberschuss wegnahmen und das erhaltene Product mit Salpetersäurehydrat behandelten, bekamen sie grosse Mengen eines krystallisirten Bromnitrosubstituts, dessen Zusammensetzung durch wiederholte Analysen sich wie folgt ergab:

$$C_{16}H_6NO_4Br_3.$$

3. *Cumen*. Das aus Steinkohlentheeröl erhaltene Cumen wird heftig durch Brom angegriffen. Wenn man es mit 6 Aeq. Brom bei 100° behandelt, so erhält man bei nachherigem Abkühlen durch eine Kältemischung Krystalle, deren Analyse die Zusammensetzung

$$C_{18}H_9Br_3$$

ergab.

Wenn man das Cumen mit 4 Aeq. Brom mehrere Tage sich selbst überlässt, bis die Mischung nahezu entfärbt ist, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure lebhaft erwärmt, rothe Dämpfe entwickelt und beim Erkalten

eine sehr grosse Menge von Krystallen absetzt, deren öfter wiederholte Analysen die Verff. zu der Formel:

$$C_{18}H_8(NO_4)_2Br_2$$

führten.

Diese Verbindung wird durch Ammoniumsulfhydrat in weingeistiger Lösung unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt und es resultirt eine Verbindung, welche sich in kochendem Chlorwasserstoff löst und sich beim Erkalten wieder vollkommen abscheidet.

4. *Cymen.* Die Verff. haben das Cymen nach den beiden bekannten Methoden dargestellt.

1) Aus Campher mit Chlorzink bereitet wird es durch Brom sehr leicht angegriffen und die Flüssigkeit erfüllt sich mit Krystallen, wenn man ungefähr 4 Aeq. Brom hat einwirken lassen.

Das aus Alkohol gereinigte Product lieferte bei der Analyse Resultate, welche genau mit der Zusammensetzung des Dibromcymens

$$C_{20}H_{12}Br_2$$

übereinstimmen.

2) Aus Römisch Kümmelöl mit Kalihydrat bereitetes Cymen lieferte unter gleichen Bedingungen nicht dieselbe Verbindung wie das aus Campher. Bei Vermehrung der Brommengen erhielten die Verff. sehr kleine Quantitäten eines krystallisirten Products, das mehr Brom enthält als das oben angeführte, dessen Formel aber noch nicht genau festgestellt werden konnte. Die beiden Cymene scheinen hiernach nicht übereinstimmende Derivate zu liefern.

---

## *Richard L. Maly*, Vorläufige Mittheilungen über die chemische Natur der Gallenfarbstoffe.

Aus den Wiener Akademieber. XLIX. 498.

Die chemische Natur der Gallenfarbstoffe ist ein gänzlich unbebautes Feld; kaum hat man sich darüber jemals geäussert.

Die Analysen, die mehrmals von dem einen oder andern Farbstoffe ausgeführt wurden, ergaben die procentische Zusammensetzung

und diese nur höchst dürftig an, da keine Eigenschaft der Farbstoffe, wie sie früher auf verschiedene Weise dargestellt wurden, eine Garantie der Reinheit darbot.

Diese war erst gegeben, als Valentiner aus Galle- und Gallensteinen mittelst Chloroform sogenanntes Hämatoidin dargestellt, und Brücke die Identität desselben mit dem Cholepyrrhin (oder Biliphäin) bewiesen hatte.

Auf diese Weise wurde das Cholepyrrhin auch zu den folgenden Versuchen dargestellt, und zwar aus Menschengalle. Ochsengalle, die man in beliebiger Quantität haben könnte, enthält davon gar wenig und ist ganz grün, eben so Schafgalle. Die Schweinegalle ist zwar ganz dunkelgelb, allein ihr entzieht Chloroform so wenig, dass sie nicht zu gebrauchen ist.

Alles Cholepyrrhin war zu den angestellten Versuchen zwei mal umkrystallisirt; von ihnen theile ich vorderhand mit Ausschluss von Analysen folgendes mit:

Alkoholische oder wässerige Kalilösung entwickelt aus Cholepyrrhin schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, die Flüssigkeit färbt sich für kurze Zeit roth, und wird dann grüngelb. Eben so wirkt Natronlauge.

Von Barytwasser wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen in einem Kölbchen entwickelt sich aber ebenfalls Ammoniak, und es scheiden sich grüne Flocken einer Bariumverbindung ab. Ganz ähnlich verhält sich Kalkmilch.

Diesen Versuchen zufolge musste das Cholepyrrhin entweder ein Amid oder ein Ammoniumsalz sein. Beide sind aber auch durch Säuren zersetzbar, es wurde also, da das Cholepyrrhin nur in Chloroform als solches löslich ist, mit Eisessig operirt, als einer Säure, die sich mit Chloroform in jedem Verhältnisse mischt. In einer Epronvette mit Chloroform und Eisessig gekocht, zeigte das Cholepyrrhin keine entschiedene Reaction. Nun wurde in eine Reihe schwer schmelzbarer Glasröhren eine gesättigte chloroformige Cholepyrrhinlösung, oder auch überschüssiges darin suspendirtes Cholepyrrhin und circa die Hälfte des Volums Eisessig eingeschmolzen, und im Wasserbade durch 8—12 Stunden erwärmt.

Nach dieser Zeit war der Inhalt derselben statt einer orangen Lösung eine dunkle, in dünneren Schichten prachtvoll feurig grüne.

Es war also das ganze Cholepyrrhin in Beliverdin verwandelt worden, und dieses blieb im sauren Chloroform mit seiner schönen grünen Farbe gelöst.

Der Inhalt eines solchen Rohres wurde in Wasser gegossen; unten sammelte sich die dunkelgrüne Chloroformschicht, während das Wasser den Eisessig aufnahm. Erstere Schicht wurde so lange mit Wasser gewaschen, als dieses sauer abfloss. Dann vereinigte man die wässrigen Flüssigkeiten und brachte sie im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand in concentrischen weissen Ringen enthielt essigsaures Ammonium; es war also ein Theil des Stickstoffes im Cholepyrrhin durch die Einwirkung des Eisessigs in Form von Ammoniak abgespalten. Die mit Wasser gewaschene und von der Essigsäure befreite Chloroformschichte gab, nachdem das Lösungsmittel abgedunstet war, einen dunkel fast schwarzgrünen Rückstand von reinem Biliverdin.

Auch andere Säuren, wie Salzsäure, Weinsäure bringen eine gleiche Reaction unter Bildung von Biliverdin, nur nicht so rein und vollständig zuwege.

Diese und die vorigen Reactionen lassen unverkennbar das Cholepyrrhin als ein Amid erscheinen (ein Ammoniumsalz hätte zur Spaltung wohl keiner so lange dauernden Einwirkung bedurft), das sowohl, wie der Charakter der Amide mit sich bringt, durch Alkalien, als durch Säuren gespalten wird, in die entsprechende Säure — hier Biliverdin — und in den Rest Ammoniak, der im ersten Falle entweicht, im zweiten als einfaches Ammoniumsalz sich vorfindet.

Das Biliverdin ist eine Säure, das Cholepyrrhin ihr Amid (Biliverdinamid). Ersteres gehört dem Wasser — letzteres dem Ammoniaktypus an, oder Biliverdin und Cholepyrrhin verhalten sich wie Kohlensäure und Harnstoff.

Man hielt früher immer das Biliverdin für ein Oxydationsproduct des Cholepyrrhins, indem es in kalischer Lösung der Luft ausgesetzt, oder anfänglich bei der Gallenfarbprobe mit Salpetersäure sich grünte; dies war aber, wie man sieht, keine Oxydation,

sondern eine Zersetzung des Ammoniakmoleküls, einmal durch ein Alkali, das andere Mal durch eine Säure. In den oben erwähnten zugeschmolzenen Röhren war der grösste Theil mit Flüssigkeit erfüllt, im Rest des Raumes die Luft durch Chloroformdampf verdrängt, und doch war die Bildung des Biliverdins eine so vollständige.

Hat man vom Inhalte eines solchen Rohres alle Essigsäure mit Wasser weggewaschen, so löst sich das rückbleibende Biliverdin (das Chloroform dunstet nebenbei fast ganz ab) in Weingeist mit derselben schönen Farbe auf. Eine solche weingeistige Lösung wird

1. von Wasser unter Ausscheidung des Biliverdins gefällt;

2. mit Salpetersäure giebt sie sehr gut die Gallenfarbprobe;

3. wässrige Kalilösung trübt nicht, macht die Flüssigkeit saftgrün, später gelb;

4. auch wässriges Ammoniak lässt diese alkoholische Lösung klar im Gegensatze zu reinem Wasser, zum Beweise dass sich eine in Wasser lösliche Verbindung bildet;

5. die Natriumverbindung ist ebenfalls in Wasser löslich. Trägt man in die kochende alkoholische Lösung kohlensaures Natron, so kann man den Alkohol abdunsten, und der Rückstand ist in Wasser mit grüner Farbe löslich. Es bedarf also nicht erst der Taurocholsäure, um die Löslichkeit des Biliverdins in der wässrigen Galle zu erklären;

6. im Gegensatze zu den Alkaliverbindungen sind die biliverdinsauren Erdkalimetalle (Ba, Ca) in Wasser unlösliche dunkelgrüne Niederschläge. Sie entstehen auch, wie schon erwähnt, bei Einwirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk auf Cholepyrrhin;

7. mit Bleizucker bekommt man einen grünen Niederschlag unter fast gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit, und

8. mit salpetersaurem Silber eine dunkelbraune Fällung.

So wie es gelingt, aus dem Cholepyrrhin das Biliverdin darzustellen, so kann man auch umgekehrt letzteres in ersteres verwandeln durch Zuführung von Ammoniak. Dies gelang nach einigen Umwegen nach einer Methode, wornach sich häufig Amide bilden, nämlich durch Abgabe von Wasser aus dem Ammonium-

salze auf folgende Weise: Ueber Biliverdin, das sich in Chloroform gelöst und von Essigsäure theilweise befreit in einem Kölbchen befand, wurde trockenes Ammoniakgas geleitet und das Kölbchen zugleich in einem Chlorcalciumbade auf 120—130° C. erwärmt. Das Chloroform verflüchtigte sich, der Rückstand war braungelb, wurde in Ammoniak gelöst, dann mit Chloroform und so viel Essigsäure, als zur Uebersättigung des Ammoniaks nothwendig war, geschüttelt, und die chloroformige Schichte mit einem Scheidetrichter getrennt. Aus dem Rückstande dieser Schichte nahm Alkohol etwas durch die Essigsäure gebildetes Biliverdin weg, worauf nun Cholepyrrhin allein zurückblieb, das in Chloroform gelöst und abgedunstet die ursprünglichen Krystalle zeigte.

Die quantitativen Resultate halte ich vorläufig zurück, um sie später in einer gerundeten Darstellung vereint mitzutheilen.

---

*Robbins.* **Neue Darstellungsweise des Sauerstoffs.**

Pogg. Ann. CXXII. 256.

Auf die Erfahrungen von Schönbein, dass Baryumhyperoxyd mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt, hat Verf. eine Methode gegründet Sauerstoff ebenso leicht wie Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur zu entwickeln.

Man bringt 3 Aeq. Baryumhyperoxyd und 1 Aeq saures chromsaures Kali als trocknes fein gepulvertes Gemenge in einen Kolben mit Gasleitungsrohr und giesst nach und nach verdünnte Schwefelsäure darauf. Es scheidet sich gleichzeitig Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd aus, welche sich zu Wasser und Chromoxyd reduciren, während Sauerstoff entweicht.

---

*C. Brunner.* **Ueber die Einwirkung des Wasserstoffgases auf die Lösungen einiger Metallsalze.**

Pogg. Ann. CXXII. 153.

Verf. theilt folgende interessante Ergebnisse mit:

*Verhalten des Wasserstoffs gegen Silbersalze.*

Leitet man reines Wasserstoffgas (bereitet mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure und gewaschen, indem man es durch

eine kleine Flasche mit Kaliflüssigkeit und durch eine Röhre mit durch Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein leitet), durch eine mässig concentrirte Auflösung von möglichst neutralem salpetersauren Silberoxyd, so sieht man nach einiger Zeit (¼ bis ½ Stunde) die Flüssigkeit sich trüben und an der Innenwand der Flasche bildet sich eine sehr dünne, hellgraue Haut. Wird die Operation mehrere Stunden fortgesetzt, so sammelt sich auf dem Boden ein geringer, hellgrauer Niederschlag, der sich beim Reiben in einem Achatmörser deutlich als metallisches Silber darstellt. Unter ein mässig starkes Mikroskop gebracht, kann man in demselben einzelne deutliche Krystalle wahrnehmen.

Noch auffallender ist die Wirkung, wenn man eine solche Silberlösung in einer Flasche, die mit ¾ ihres Volumens Wasserstoffgas gefüllt ist, etwa 24 Stunden lang ruhig stehen lässt. Beim Schütteln der Flüssigkeit zeigt sich alsdann ein deutliches Flimmern der Krystalle.

Es ist jedoch nicht möglich, das Silber auch nur annähernd vollständig abzuscheiden. Die Menge des ausgeschiedenen Metalles ist vielmehr verhältnissmässig sehr gering und vermehrt sich selbst durch wochenlange Einwirkung und öftere Erneuerung des Gases kaum merklich. Ohne Zweifel ist die Ursache dieser Beschränkung die Wirkung der freigewordenen Säure, welche die fernere Ausscheidung verhindert.

Wendet man bei diesem Versuche Wasserstoff an, welcher nicht auf die angegebene Art gereinigt wurde, so ist die Wirkung wesentlich verschieden. Es entsteht alsdann ein brauner oder schwarzer Niederschlag, der die verschiedenen, von dem Gase mitgeführten Verunreinigungen enthält. Oefter habe ich in demselben ganz deutlich Antimon angetroffen, ohne Zweifel von dem angewendeten (belgischen) Zink herrührend [1].

---

1) Um dieses Metall nachzuweisen, darf man nur den Niederschlag mit mässig starker Salzsäure behandeln, filtriren und auf die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einwirken lassen. — Diese Methode dürfte anwendbar sein, um bei Metallegirungen kleine Mengen Antimon aufzufinden.

Ganz ähnlich wie auf salpetersaures Silbersalz wirkt der Wasserstoff auf essigsaures und schwefelsaures.

*Verhalten des Wasserstoffs gegen Platinsalze.*

Leitet man reines Wasserstoffgas durch eine möglichst neutrale Auflösung von Platinchlorid, so trübt sich diese bald und nach längerer Zeit scheidet sich ein theils schwarzer und pulveriger, theils ein metallisch glänzender, schuppiger Niederschlag ab, der sich zum Theil an die Wand des Glases festklebt. Ist die Auflösung des Platinsalzes mässig verdünnt, etwa zu einer starken Weinfarbe, so sieht man sie nach wenig Stunden blasser werden, bis sie endlich vollkommen wasserhell erscheint. Alsdann enthält sie nur noch sehr wenig, oft kein Platin mehr.

Es giebt daher diese Erscheinung ein sehr einfaches Mittel an die Hand, Platin aus seiner Auflösung abzuscheiden. Um diese Wirkung genauer zu beobachten, dient folgendes Verfahren.

Man bringt die Platinlösung in einem Becherglase unter eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glasglocke, die auf einer flachen Schale aufgestellt und mit Wasser abgesperrt ist. Nach einigen Stunden bemerkt man, dass das Sperrwasser in die Glocke steigt, so dass frisches nachgegossen werden muss. Zugleich bildet sich auf der Oberfläche der Platinlösung eine metallische Efflorescenz, zuerst nur in einzelnen Körnchen, die sich bald weiter ausbreitet und gewöhnlich schon nach 24 Stunden eine vollkommen metallische Haut bildet. Wird dieselbe durch einen gelinden Stoss zum Niedersinken gebracht, so bildet sich eine neue Haut, und ist das Wasserstoffgas in hinreichender Menge vorhanden, so wird die Flüssigkeit wasserhell und enthält jetzt kein Platin mehr.

Um nun diese Erscheinung zur praktischen Anwendung zu bringen, verfährt man am besten auf folgende Art.

Die zu bearbeitende Platinlösung wird zur Trockne verdampft, um die freie Säure zu entfernen [1]). Es darf kaum erinnert werden, dass gegen das Ende des Abdampfens gelinde Wärme, am besten das Wasserbad, anzuwenden ist. Hierauf löst man das erhaltene Salz in Wasser, und zwar in einem Verhältniss, dass auf jedes Gramm

1) Weniger zu empfehlen ist das Sättigen der Flüssigkeit mit Natron.

metallischen Platins etwa 250 bis 300 Cubikcentimeter Flüssigkeit entstehen. Diese bringt man nun in eine Flasche, worin sie $^1/_4$ des Raumes einnimmt und füllt den übrigen Raum mit gewaschenem Wasserstoffgas. Dieses geschieht am bequemsten, indem man einen Kork mit zwei Röhren einsetzt, von denen die eine, welche das Wasserstoffgas herbeiführt, unmittelbar unter dem Kork endigt, die andere bis beinahe auf die Flüssigkeit herunterreicht. Es ist klar, dass durch diese letztere die schwerere atmosphärische Luft aus der Flasche schnell austritt, da sie durch das leichtere von oben einströmende Wasserstoffgas verdrängt wird [1]).

Man bemerkt nun bald, gewöhnlich nach $^1/_2$ Stunde, einzelne metallische Flitter auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Haben diese einigermassen sich vermehrt, so nimmt man den Kork heraus, verschliesst die Flasche schnell mit einem eingeriebenen Glasstöpsel und schüttelt sie nun anhaltend. Ungefähr in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, während welcher Zeit das Schütteln fortgesetzt worden, fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben. Von diesem Zeitpunkte an ist noch höchstens $^1/_4$ Stunde erforderlich, um alles Platin auszuscheiden. Die Flüssigkeit erscheint nun vollkommen wasserhell. Es ist jedoch zu empfehlen, die Flasche noch einige Zeit lang (etwa einige Stunden) verschlossen zu halten. Der so dargestellte Platinniederschlag bildet ein schwarzes, amorphes Pulver. Gut ausgewaschen und getrocknet, nimmt er bei gelindem Glühen die graue Farbe des Platinschwamms an, ohne dabei an Gewicht merklich sich zu verändern. Er zeigt sehr deutlich mit Wasserstoffgas das bekannte Döbereiner'sche Phänomen.

Hat man bei dieser Operation mit reinem Platin zu thun, so wird man, wenn obige Verhältnisse genau beobachtet werden, auch annähernd genau, ja wohl sehr genau, das vorhandene Platin gewinnen. Sind fremde, durch Wasserstoff nicht fällbare Metalle zugegen, wie Eisen, Kupfer, Zink etc., so bleiben diese in der Auf-

---

1) Dieses Verfahren, Gase auf Flüssigkeiten einwirken zu lassen, dürfte noch in anderen Fällen Anwendung finden. Es ist kaum nöthig zu bemerken, das bei Gasarten, welche schwerer als die atmosphärische Luft sind, das Einsetzen der Röhren in umgekehrter Weise stattfinden muss.

lösung. Wäre jedoch die Flüssigkeit merklich sauer, so könnte auch ein Antheil Platin der Fällung entgehen und von der Säure in Auflösung zurückgehalten werden. Aus diesem Grunde ist auch die angegebene Verdünnung zu empfehlen

Wenn auf diese Art käufliches Platin behandelt wird, so findet sich gewöhnlich ein Verlust von 2 bis 3 Proc.

Dieses ist von den fremden Einmengungen herrührend. Dampft man die Flüssigkeit, aus welcher das Platin ausgeschieden wurde, ab, so giebt sie einen sehr geringen Rückstand, der jedoch kein Platin enthält, gewöhnlich aber Spuren von Eisen nebst anderen zufälligen Einmengungen, die ich der geringen Menge wegen nicht näher zu bestimmen vermochte. Namentlich dürfte Iridium dabei sein, da dieses Metall durch Wasserstoff nur sehr schwer gefällt zu werden scheint.

Da Osann [1]) beobachtet zu haben glaubte, dass der elektrolytisch dargestellte Wasserstoff nur bei Anwendung von frisch destillirter Nordhäuser Schwefelsäure zu seiner Darstellung die Reduction des Silbers bewirke, so war noch zu versuchen übrig, ob die erwähnte Wirkung vielleicht auch hier an eine besondere Darstellungsweise des Gases gebunden sei. Zu diesem Ende wurde eine Glocke mit Wasserstoffgas, durch Einwirkung von Natrium auf Wasser bereitet, angefüllt und auf die oben beschriebene Art ein Platinchlorid enthaltendes Becherglas in dieselbe gebracht. Der Erfolg war jedoch ganz der nämliche wie in dem vermittelst Zink bereiteten Gase.

Inwiefern diese Darstellung von Platin einer technischen Anwendung fähig sei, mögen die Platinfabrikanten des Näheren untersuchen. Einige Versuche mit Platinerz haben gezeigt, dass sie sich auf die Ausziehung des Metalles aus demselben recht gut anwenden lasse. Ob jedoch das erhaltene Platinpulver auf die nämliche Art wie der Platinschwamm sich durch die bekannte Methode des Schweissens zu einer festen Masse verarbeiten lasse, habe ich wegen Mangels an den erforderlichen Apparaten nicht untersucht. Ich zweifle nicht daran, dass diese Ausscheidungsmethode des Pla-

1) Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 326.

tins bei mehreren analytischen Arbeiten, z. B. Darstellung des Rubidiums, Anwendung finden kann.

Ebenso wie eine Auflösung von Platinchlorid kann auch eine solche von Ammoniumplatinchlorid (sog. Platinsalmiak) durch Wasserstoff auf metallisches Platin bearbeitet werden. Wenn man die vom Ausfällen des Platins nach Wollaston erhaltene Flüssigkeit mit 1 bis 2 Volumtheilen Wasser verdünnt, so kann durch Wasserstoffgas aus derselben auf die oben beschriebene Art das Metall mit der grössten Leichtigkeit abgeschieden werden.

*Wirkung des Wasserstoffes auf Palladium.*

Diese ist derjenigen auf Platin vollkommen gleich. Es scheint sogar dieses Metall aus seinen Auflösungen noch leichter als das Platin abgeschieden zu werden [1].

Zersetzt man eine Lösung, welche Platin und Palladium zugleich enthält, durch Wasserstoff, so enthält der Niederschlag beide Metalle theils gemengt, theils wie es scheint in chemischer Verbindung. Behandelt man denselben mit Salpetersäure, so zieht diese zwar den grössten Theil des Palladiums aus, ein nicht unbeträchtlicher Theil bleibt jedoch beim Platin zurück. Durch wiederholte Auflösung der Verbindung und Behandlung des wieder dargestellten Niederschlages mit Salpetersäure gelingt die Trennung beider Metelle ziemlich annähernd.

*Wirkung auf Iridium.*

Iridium scheint aus seinen Auflösungen durch Wasserstoff sehr schwer gefällt zu werden. Iridiumchlorid durch Abdampfen, so gut als es sich thun liess, neutral dargestellt, wurde mit Wasserstoffgas in einer verschlossenen Flasche bei wochenlanger Einwirkung kaum verändert. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich und nach längerer Zeit entstand ein sehr geringer, immerhin zweifelhafter Niederschlag.

*Wirkung auf Gold.*

Auch diese ist negativ. Sowohl concentrirte als verdünnte Auflösung von Goldchlorid blieb während mehreren Tagen, ob-

---

1) Böttger beobachtete schon die Ausscheidung von metallischem Palladium durch Wasserstoffgas. Jahresber. 1859, S. 257.

gleich die Flüssigkeit öfter geschüttelt wurde, vollkommen unverändert.

*Wirkung auf Quecksilber.*

Beketoff beobachtete das Ausscheiden dieses Metalles aus seinen Auflösungen durch Wasserstoffgas unter starkem Drucke. Ich fand diese Angabe bestätigt. Bei einem Drucke von über 100 Atmosphären fiel aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ein Theil des Metalles in einer Zeit von 24 Stunden in deutlichen Kügelchen nieder.

Bei Anwendung der oben beschriebenen Methode (ohne künstlichen Druck) entstand jedoch selbst nach wochenlanger Einwirkung nicht die mindeste Ausscheidung. Ebenso verhielt sich eine Auflösung von Quecksilberchlorid.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens dürfte wohl in dem Umstande begründet sein, dass bei Anwendung eines hohen Druckes durch die verhältnissmässig grössere Menge des auf die Oberfläche der Auflösung wirkenden Wasserstoffgases daselbst wirklich die Ausscheidung zu Stande kommt, das ausgeschiedene Metall wegen seines grossen spec. Gewichtes sogleich zu Boden fällt und dadurch der wiederauflösenden Wirkung der freigewordenen Säure entgeht, während bei gewöhnlichem Drucke diese letztere gegen das Gas die Oberhand behält.

*Wirkung auf Eisen.*

Eine vollständige Reduction dieses Metalles konnte, wie natürlich, nicht erwartet werden. Dagegen schien eine partielle Zersetzung und Ueberführen des Oxydes in Oxydul möglich. Eine solche fand wirklich statt, als man eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid (die mit Ferridcyankalium nicht reagirte) während 48 Stunden in einem dunkeln Schranke der Wirkung des Gases aussetzte. Nach dieser Zeit gab die Lösung mit Ferridcyankalium eine schwache, doch deutliche Reaction.

Dr. *Carl Bischoff.* **Vorläufige Notiz über eine neue Erde.**
Pogg. Ann. CXXII. 646.

Verf. theilt mit, dass er bei Darstellung eines Präparats aus einem Kalkmineral eine Erde erhielt, welche sich in ihrem Verhalten gegen Reagentien mit keiner bekannten vergleichen liess. Er giebt folgende *Eigenschaften* derselben an:

Dieselbe wird durch Schwefelammonium gefällt, vollständig durch Kali, unvollständiger durch Ammoniak als gelatinöser, bläulich-weisser Niederschlag. Letztere Fällung wird durch Weinsäure *nicht*, wohl aber theilweise durch Ammoniaksalze gehindert.

Das durch Kali oder Ammoniak Gefällte ist in Wasser *nicht unbedeutend löslich*, wird daher beim Aussüssen weggewaschen.

Kohlensaures Natron giebt einen weissen flockigen Niederschlag.

Kohlensaures Ammoniak löst die Substanz fast völlig; dem Rückstand, der bis jetzt in nur höchst geringer Menge zu erhalten war, scheinen andere Reactionen zuzukommen.

Mit Schwefelsäure giebt die Substanz ein schwerlösliches, leicht krystallisirbares Salz.

Wird die Lösung in kohlensäurem Ammoniak mit Oxalsäure gefällt (welche Fällung, wenigstens bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, löslicher ist als die des Kali) und mit Kohle innig gemengt im trocknen Chlorzstrom geglüht, so verflüchtigt sich das Chlorid als weisser Anflug, welcher flüchtiger als Eisenchlorid sich erwies.

Leider war die Menge des in kohlensaurem Ammoniak Unlöslichen bisher noch zu gering, um diesen Versuch damit mit Erfolg wiederholen zu können.

Das eigenthümliche Verhalten dieser Erde ist das der salzsauren Verbindung beim Erhitzen. Es sublimirt sich dieselbe als weisser Beschlag, der mit Kali die bezeichnete Fällung giebt, während basisch reagirendes Oxyd (?) zurückbleibt. Wird dieses wieder mit Salzsäure befeuchtet, so entsteht beim Erhitzen der Beschlag von Neuem.

Vor dem Löthrohr geprüft gaben die genannten Niederschläge keine charakteristischen Reactionen und ebenso nicht im Spektroskop.

Die *Flüchtigkeit* namentlich der salzsauren Verbindung und die *Löslichkeit* des Oxydhydrats (?) in Wasser, sind der Grund, wesshalb ich bei beschränktem Materiale überhaupt grössere Mengen der fraglichen Substanz bis jetzt nicht darzustellen vermochte.

---

## *F. Wöhler.* Ueber das Färbende im Smaragd.

Pogg. Ann. CXXII. 492

Der Verf. erinnert zunächst daran, dass Vauquelin nachdem er in dem Smaragd Chromoxyd entdeckt hatte, dieses Oxyd als den färbenden Bestandtheil des genannten Edelsteins ansah. Lewy [1]) welcher eine sehr gründliche Abhandlung über das Vorkommen und die Zusammensetzung der Smaragde von Muso in Neu-Granada veröffentlichte, sei der Ansicht, dass das Färbende des Smaragds durch eine organische Substanz hervorgebracht werde, wesshalb auch beim Glühen die Farbe verschwinde. Nachdem Verf. mit G. Rose das Verschwinden der Farbe bei Löthrohrhitze nicht hatte bewirken können, wurde er zu einigen Versuchen veranlasst, deren Resultate zu dem Schlusse berechtigen, dass der Smaragd seine schöne Farbe allerdings der darin enthaltenen kleinen Menge von Chromoxyd verdankt.

Verf. beschreibt die Versuche in folgender Weise:

Ein ganzes Stück von einem ziemlich tief grünen, aber wenig klaren Smaragd-Krystall von Muso, nach dem Trocknen bei 100° 6,971 Grm. schwer, wurde in einem Platintiegel eine Stunde lang in einem Windofen einer Glühhitze ausgesetzt, bei der Kupfer leicht schmilzt. Nach dem Erkalten zeigte der Stein noch vollkommen die ursprüngliche grüne Farbe, er war nur undurchsichtig geworden. Er wog nun 6,858 Grm., hatte also nur 1,62 Proc. an Gewicht verloren. (Lewy fand 1,66 Proc. Wasser und 0,12 Proc. organische Materie.)

Er wurde fein gerieben und mit kohlensaurem Alkali und etwas Salpeter geschmolzen. Bei Behandlung der Masse mit Was-

1) Ann. Chem. Phys. [3] LIII.

ser wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der nach bekannten Methoden 0,013 Grm. oder 0,186 Proc. vom Gewicht des Smaragds Chromoxyd abgeschieden werden konnten.

Lewy fand bei seinen Analysen so wenig Chromoxyd, dass er dessen Menge gar nicht angiebt: auch ist er der Ansicht, dass eine so kleine Menge unmöglich eine so intensiv grüne Farbe hervorbringen könne.

Um über diese Frage Aufschluss zu erhalten, wurden 6,971 Grm. fein geriebenes weisses Glaspulver mit 13 Miligramm Chromoxyd, als der in jener Menge Smaargds gefundenen Menge, vermischt und in einem Thontiegel, der, umgeben mit Kohlenpulver, in einem grösseren stand, zusammengeschmolzen. Die wohlgeflossene klare Glasmasse hatte dieselbe intensiv grüne Farbe, wie der angewandte Smaragd. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass 13 Gewichtstheile Chromoxyd nehe an 7000 Gewichtstheilen eines Silicats eine tief grüne Farbe zu ertheilen vermögen.

---

## *E. Caventou.* Ueber einige neue Bromüre und über einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_nH_{2n-2}$ aus der Hexylreihe.

Compt. rend. LIX. 449.

In einer interessanten Arbeit über die Oele des amerikanischen Petroleums haben Cahours und Pelouze angegeben, dass das letztere eine ziemlich grosse Menge Hexylhydrür enthalte. Aus dieser Quelle habe ich die Materialien zu meiner Arbeit genommen, von welcher ich die ersten Resultate hier mittheile, um Datum zu nehmen.

Die Wirkung von alkoholischer Kalilösung auf Hexylenbromür $C_6H_{12}Br_2$ ist sehr lebhaft. Es verliert HBr und nach hinreichender Rectification erhält man Monobromhexylen $C_6H_{11}Br$ als eine klare bernsteingelbe Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch und von einem zwischen 135°/140° liegenden Siedepunkt.

Wenn man 1 Aeq. dieses Körpers mit 2 Aeq. Brom in Berührung bringt, so findet mit solcher Energie Vereinigung dersel-

ben Statt, dass man das Monobromhexylen in Eis setzen und das Brom tropfenweise hinzufügen muss. Es bildet sich Monobromhexylenbromür $C_6H_{11}Br . Br_2$ als eine schwere Flüssigkeit von etwas Brom gefärbt, das man durch Schütteln mit schwacher Kalilösung leicht entfernen kann. Man kann diesen Körper im Vacuum destilliren und er geht dann bei 125°/135° über. Schon bei der Destillation etwas gefärbt, bräunt er sich sofort an der Luft ohne saure Dämpfe auszugeben.

Alkoholische Kalilösung wirkt mit ausserordentlicher Heftigkeit auf das Monobromhexylenbromür ein, es setzt sich Bromkalium in Menge ab und nach öfterem Rectificiren erhält man eine Flüssigkeit, welche im Vacuum zwischen 45° 83° übergeht. In der gegen 50° und der gegen 80° im Vacuum übergehenden Flüssigkeit wurde das Brom bestimmt, aber die erstere enthielt etwas zu viel für die Zusammensetzung $C_6H_9Br$ und die zweite enthielt zu wenig um der Formel $C_6H_{10}Br_2$ zu entsprechen. Obgleich ich zu wenig Monobromhexylenbromür zur Verfügung hatte, um die beiden Körper zu isoliren und deren Existenz zu beweisen, so glaube ich doch nach meinen Bestimmungen dahin zu gelangen, dass ich bei der Einwirkung von weingeistigem Kali zuerst HBr wegnehme, um die Verbindung $C_6H_{10}Br_2$ zu erzeugen und dann die doppelte Menge um $C_6H_9Br$ zu bilden. Ich nehme mir vor, diess demnächst zu bestätigen.

Wenn man in verschlossenem Gefäss bei 140°/160° Monobromhexylen mit concentrirtem alkoholischen Kali erhitzt, so entzieht dieses HBr und man erhält einen neuen Kohlenwasserstoff, der ein höheres Homologe des Acetylens darstellt und der Formel $C_6H_{10}$ entspricht. Er ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 80°/85° destillirend. Die Dampfdichte wurde zu 2,7938 gefunden, während die Theorie 2,8372 verlangt.

Man sieht, dass dieser Kohlenwasserstoff, welchen ich Hexoylen nennen will, mit dem Diallyl isomer ist, da dieses letztere bei 59° destillirt. Es wird interessant diese Isomerie bis ans Ende zu verfolgen und zu sehen, ob die Verbindungen, in welche man das Hexoylen wird einführen können, isomer oder identisch mit denjenigen sind, welche Wurtz mit dem Diallyl erhalten hat.

Ich werde diess versuchen, so bald mir eine genügende Menge von Hexoylen zur Verfügung steht.

Diese Arbeit wurde im Wurtz'schen Laboratorium ausgeführt.

---

## Ueber eine einfache Bereitungsweise einiger Naphtylaminverbindungen.

Das Pol. Notizblatt bringt in Nr. 17 a. c. folgende Mittheilung: Da aus den Salzen des Naphtylamins sich bekanntlich sehr leicht durch Einwirkung verschiedener oxydirenden Stoffe schön gefärbte Pigmente gewinnen lassen, so dürfte eine einfache Bereitungsweise dieser Salze hier nicht unwillkommen sein. Löst man in einem Glaskolben Nitronaphtalin (durch Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu gewinnen) in der Siedhitze in der erforderlichen Menge gewöhnlichen Weingeistes auf, fügt dann circa ein gleiches Volumen gewöhnlicher Salzsäure hinzu und hierauf so viel Zinkblechstreifen, dass dadurch augenblicklich eine lebhafte Wasserstoffgasentwickelung eintritt, so erhält man in wenig Minuten eine völlig klare Auflösung, aus der nach der Filtration beim Erkalten in einiger Zeit das salzsaure Naphtylamin in schönen warzenförmigen Krystallen sich ausscheidet; wendet man bei diesem Reductionsverfahren statt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen an, so erhält man ebenso leicht das schwefelsaure Naphtylamin. Diese einfache Methode der Gewinnung von Naphtylaminsalzen wird von den betreffenden Industriellen sicherlich mit Freude begrüsst werden, wenn man erwägt, wie umständlich und zeitraubend die Gewinnung jener Salze nach den bisher bekannten, selbst den von Roussin jüngst empfohlenen Methoden war.

Lässt man eine concentrirte wässrige Lösung so gewonnenen salzsauren Naphtylamins mit einer Auflösung von salpetrigsaurem Kali oder Natron zusammentreten, so resultirt bekanntlich ein granatrother Farbstoff, welcher in Wasser absolut unlöslich, dagegen

in Aether und Alkohol leicht löslich ist. Versetzt man andererseits eine Lösung des salzsauren Naphtylamins mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid oder übermangansaurem Kali, so entsteht ein schönes indigblaues, in Wasser gleichfalls unlösliches, dagegen in Weingeist mit violetter Farbe lösliches Pigment. Die Anwendung dieser Reactionen auf die praktische Färberei liegt sehr nahe, und dürfte Manchem Veranlassung zu weiteren Versuchen in dieser Richtung geben.

---

## Prof. *Böttger*. **Ueber das auffallende Verhalten einiger Metalle zu gewissen Chloriden.**

Verf. theilt im Pol. Notitzgl. XIX. 257 folgende Beobachtungen mit:

Beim Zusammenreiben von Aluminium in dünnster Blattform [1]) und Quecksilberchlorid (sog. Sublimat) findet eben so wenig eine chemische Aufeinanderwirkung statt, wie beim Zusammenreiben des letzteren mit fein zertheiltem Eisen (sog. limatura ferri) oder Zinkstaub. Wenn man aber einem solchen, aus circa 3 Theilen Quecksilberchlorid und 1 Theil der genannten Metalle bestehenden Gemische unter Umrühren einige Tropfen Wasser zusetzt, so erhitzt sich dasselbe auf das Heftigste und es entsteht in diesem Falle eine innige Verbindung von Quecksilber mit dem einen oder dem anderen der genannten Metalle, d. h. ein Eisen-, Zink-, oder Aluminum-Amalgam. Bringt man etwas metallisches Aluminium zu einer Auflösung von Platinchlorid, so findet schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur eine Zersetzung dieses Chlorides statt, es entwickelt sich dabei tumultuarisch Wasserstoffgas, unter Bildung von Chloraluminium und Abscheidung sog. Platinschwarzes (fein zertheilten metallischen Platins). Behandelt man auf gleiche Weise eine Auflösung von Goldchlorid, so scheidet sich metallisches Gold in fein zertheiltem Zustande aus. Blattaluminium, so dünn ausgeschlagen wie Blattgold, verbindet sich, in Chlorgas eingesenkt, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit diesem Gase unter Feuererscheinung, wohl aber sehr leicht unter gleichzeitiger Verbreitung eines höchst intensiven weissen Lichtes, wenn man eine dünne messingene Klaviersaite an dem einen Ende mit etwas unechtem Blattgolde umgiebt, dieses dann mit Blattaluminium locker umwickelt und sodann in ein mit Chlorgas gefülltes Glas mit weiter Mündung einsenkt.

---

1) Wie man dasselbe vom Goldschläger Kühny in Augsburg sehr billig beziehen kann.

## Ueber die Darstellung von Aethylenjodid und Jodäthylen.

Von *A. Semenoff* aus Moskau.

Die aus dem Aethylen durch Chlor, Brom, Jod entstehenden Substitutionsproducte können ihrer Zusammensetzung nach auch als Chlorid, Bromid, Jodid des einatomigen Radicals Vinyl $C_2H'_3$, angesehen werden; analog dem chemischen Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen anderer einatomigen Alkoholradicale müssten sie fähig sein durch doppelten Austausch das Radical $C_2H_3$ an die Stelle eines Aequivalents H in andere Verbindungen eintreten zu lassen und schliesslich einen Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ den Vinylalkohol zu liefern. Für die Existenz eines solchen Körpers sprechen wenigstens vorläufige Angaben von Berthelot [1]), dessen Beobachtungen zufolge sich Acetylen direct mit Schwefelsäurehydrat zu Vinylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\C_2H_3\,.\,H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ verbinden soll, welche beim Kochen mit Wasser dann zu Schwefelsäurehydrat und Vinylalkohol sich umsetzt, ganz analog wie sich Aethylen mit Schwefelsäurehydrat zu Aethylschwefelsäure verbindet, und durch Wasser sich dann in Schwefelsäurehydrat und Aethylalkohol spaltet.

Was die Möglichkeit der Bildung des Vinylalkohols aus den Chlor-, Brom- Jodsubstituten des Aethylens anbelangt, so liegen meines Wissens zur experimentellen Prüfung dieser Frage noch keine Versuche vor, ausser einer von Miasnikoff [2]) im Juli 1860 veröffentlichten vorläufigen Notiz über die Einwirkung von Monobromäthylen auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem

1) Ann. Chem. Pharm. CXVI. 119.

2) Ann. Chem. Pharm. CXV. 329.

Kali, wobei der Verf. angiebt, dass sich KBr ausscheidet und dabei eine neue essigsaure Verbindung sich zu bilden scheint. Da wegen des Todes des Verf. diese Versuche nicht weiter verfolgt wurden, so schien es mir nicht ohne Interesse diese Frage wieder aufzunehmen und einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Da aber die Jodverbindungen im Allgemeinen leichter dopelte Zersetzung zeigen, als die Bromverbindungen, so wählte ich das Jodäthylen $C_2H_3J$ zu diesen Versuchen. Dazu waren aber grössere Quantitäten von Aethylenjodid $C_2H_4J_2$ erforderlich. Ich überzeugte mich aber bald, dass die in den Handbüchern angegebene Methode der Darstellung von $C_2H_4J_2$ durch Ueberleiten von Aethylen über auf 50°—60° C. erhitztes Jod oder im Sonnenlichte eine sehr umständliche und mangelhafte ist, da sie verhältnissmässig eine sehr geringe Ausbeute liefert. Ich sah mich also genöthigt zuerst Versuche zur Auffindung einer bequemeren und ergiebigeren Darstellungsmethode von Aethylenjodid anzustellen. Es ist mir gelungen eine sehr elegante und leicht ausführbare Methode zu finden, die es gestattet, Aethylenjodid in beliebiger Quantität und in verhältnissmässig kurzer Zeit zu erhalten. Ich will sie im Folgenden kurz beschreiben.

Nach der von mir abgeänderten und in einer früheren Abhandlung [1]) beschriebenen Methode der Darstellung von Aethylen ist man im Stande aus zwei Pfund absolutem Alkohol einen constanten und regelmässigen Strom von Aethylen während 6 bis 7 Tagen mit oder ohne Unterbrechung zu entwickeln. Das so dargestellte und gewaschene Aethylen wird durch Schwefelsäure getrocknet und in einen geräumigen Kolben geleitet, in welchem Jod mit so viel absolutem Alkohol übergossen wird, dass ein dicker Brei entsteht. Der Kolben wird mit einem Gasleitungsrohre versehen, welches bis auf den Boden eines mit alkoholischer Jodlösung gefüllten Cylinders geht. Diese Lösung dient nur als Sperrflüssigkeit.

Wird während des Einleitens von Aethylen die Flüssigkeit im Kolben aus freier Hand oder am besten mit Hülfe eines

1) Diese Zeitschr. VII. 140.

Mechanismus geschüttelt und in einer fortwährend rotirenden Bewegung erhalten, so wird sogar bei einem sehr raschen Strome das Aethylen vollständig absorbirt, der Inhalt des Kolbens erwärmt sich dabei und in kurzer Zeit ist alles Jod zu einer dicken braunen Flüssigkeit gelöst. Diese braune Flüssigkeit hat nun das Vermögen erhalten Jod fast in jedem Verhältnisse aufzulösen. Man setzt also eine neue Portion Jod zu und leitet wieder unter Schütteln Aethylen ein und wiederholt dieses Zusetzen von Jod und Einleiten von Aethylen so lange, bis der ganze Inhalt des Kolbens in Folge der Schwerlöslichkeit des gebildeten Aethylenjodids in dieser dicken Jodlösung zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Dann giesst man die Jodlösung von den Krystallen ab, versetzt sie wieder mit Jod und beginnt dieselbe Operation von neuem. Je mehr Jod in der Flüssigkeit aufgelöst ist, desto rascher und stärker wird das Gas absorbirt und zuletzt so stark, dass man sehr vorsichtig schütteln muss, um das Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit einerseits, und das Einströmen von Luft durch die Sicherheitsröhre des Aethylenentwickelungskolbens andererseits zu verhüten. Um das auskrystallisirte Aethylenjodid rein zu haben, braucht man es nur mit kaltem Alkohol zu waschen und zwischen Fliesspapier zu trocknen. Auf diese Art kann man leicht täglich nahe an zwei Pfund Aethylenjodid darstellen.

In den Handbüchern wird angegeben, dass das $C_2H_4J_2$ von einer alkoholischen Kalilösung nur zum Theil in Jodäthylen und HJ zersetzt wird. Trotz öfterer Wiederholung des Versuchs unter sehr verschiedenen Bedingungen von Concentration und Temperatur und mit sehr grossen Quantitäten von Aethylenjodid ist es mir nicht gelungen eine einigermassen namhafte Ausbeute von $C_2H_3J$ zu erhalten.

Wenn man zu Aethylenjodid, welches mit Alkohol übergossen ist, in kleinen Portionen eine äquivalente Menge von alkoholischer Kalilösung setzt, so beginnt sofort eine reichliche Ausscheidung von KKJ, aber schon bei Zusatz der ersten Portionen erhitzt sich die Flüssigkeit so stark, dass eine stürmische Gasentwickelung aus dem Inneren der Flüssigkeit eintritt, und fast das ganze Aethylenjodid in KJ und ein Gas zersetzt wird, welches in Brom ge-

leitet fast nur reines Aethylenbromid liefert. Wenn man nach beendeter Reaction die alkoholische Lösung der Destillation unterwirft und dabei die Kühlröhre und Vorlage sogar mit einer Kältemischung umgiebt, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser zu dem Destillate nur sehr geringe Mengen von $C_2H_3J$ ab; manchmal entsteht dabei nur eine milchige Trübung. In der Retorte setzen sich beim Abdestilliren des Alkohols und $C_2H_3J$ goldgelbe Krystalle ab, die aus Aether umkrystallisirt und einer Analyse unterworfen sich als Jodoform erwiesen.

2,721 grm. Substanz lieferten 0,3124 $CO$ und 0,107 $H_2O$, woraus sich ergiebt:

| für die Formel $CHJ_3$ berechnet | gefunden |
|---|---|
| C = 3,00 | C = 3,13 |
| H = 0,30 | H = 0,43 |
| J = 96,70 | J = — |
| 100,00 | |

Bei den Versuchen zur Darstellung des Vinylalkohols aus Jodäthylen wurde derselbe Weg eingeschlagen, den Cahours und Hofmann [1]) zur Darstellung von Allylalkohol aus dem Allyljodid $C_3H_5J$ angegeben haben, nämlich die Einwirkung von $C_2H_3J$ auf oxalsaures Silber, um den Oxalsäure-Vinyläther darzustellen und Behandeln desselben mit $NH_3$ um ihn in Oxamid und Vinylalkohol zu zersetzen. Wenn man oxalsaures Silber mit einer äquivalenten Menge von $C_2H_3J$ in ätherischer Lösung übergiesst und in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade auf 100° C. erhitzt, so ist in Zeit von zwei bis drei Stunden das oxalsaure Silber vollständig in Jodsilber verwandelt, und die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine Flüssigkeit, die ein Oxalsäure-Aether des Vinylalkohols zu sein scheint. Dieser Aether zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser nach und nach unter Ausscheidung von Oxalsäure. Mit der Untersuchung dieses Gegenstandes und mit Versuchen zur Reindarstellung des Vinylalkohols bin ich jetzt beschäftigt und behalte es mir vor das Weitere darüber später mitzutheilen.

---

1) Ann. Chem. Pharm. C. 356. CII. 285.

## *Grimaux.* Ueber Monoäthylgallat[1])

Bull. soc. chim. [2.] II. 94.

Um diese Verbindung zu erhalten, löst man Gallussäure in ihrem 4fachen Gewicht Alkohol von 86° und lässt durch diese Lösung so lange gewaschenes und getrocknetes Salzsäuregas hindurch gehen, als dasselbe noch absorbirt wird. Die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in dem 5- bis 6fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst und mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten lange Nadeln von Monoäthylgallat ab, welche durch Pressen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die Mutterlaugen liefern beim Concentriren noch mehrere Krystallisationen. Sobald dieselben mit Krystallkrusten von gallussaurem Kalk gemengt erscheinen, dampft man das Ganze zur Trockne ein und behandelt mit Aether oder Alkohol, welche auf das Kalksalz ohne Wirkung sind.

Das Monoäthylgallat stellt schief rhombische Prismen dar, so lange sie feucht sind, erscheinen sie gelb, glänzend durchsichtig, beim Trocknen werden sie trübe, weiss, oft gelb; denn ihre Lösung zersetzt sich an der Luft und die selbst trocknen Prismen färben sich unter dem Einfluss des Sonnenlichts gelb. Sie sind wenig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol und Aether.

Ihre Zusammensetzung wurde nach folgenden Analysen festgestellt, die Substanz war zur Analyse bei 100° in einem trocknen Luftstrom getrocknet.

*Analyse.*

I. 0,2695 grm. Substanz gaben 0,5410 Kohensäure und 0,1335 grm. Wasser.

II. 0,290 grm. Substanz gaben 0,582 Kohlensäure und 0,1480 Wasser.

III. 0,4625 grm. Substanz gaben 0,9160 Kohlensäure u. 0,2310 Wasser.

| | | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff |
|---|---|---|---|---|
| Gefunden | I | 54,74 | 5,50 | |
| | II | 54,72 | 5,47 | |
| | III | 54,00 | 5,55 | |
| berechnet | | 54,54 | 5,05 | 40,41 |

für die Formel $C_9H_{10}\Theta_5$.

1) Wird wahrscheinlich Gallussäureäthyläther sein. *E.*

Dieser Körper kann durch die folgende rationelle Formel ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{array}{l}(\overset{IV}{C_7H_2O})\\ C_2H_5\\ H_3\end{array}\right\}O_4$$

Das Monoäthylgallat ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Mit Kali, Natron, Ammoniak und mit den Eisensalzen zeigt es dieselben Reactionen wie die Gallussäure. Wenn man eine Lösung dieser Säure in Kalkwasser giesst, so bekommt man sofort eine blaue Färbung, welche sich rasch in grün umwandelt und bei Zusatz eines Ueberschusses der Säure verschwindet. Der Gallussäureäther färbt sich in gleicher Weise mit Kalkwasser, aber die Färbung ist beständig bei einem Ueberschuss des Aethers. Er fällt Brechweinstein nicht.

Er schmilzt bei 158° und beginnt sich zu zersetzen bei 225° unter Ausgabe von Dämpfen, die sich zu weissen leichten Nadeln verdichten. Diese bringen in Kalkwasser die für die Pyrogallussäure charakteristische violette Färbung hervor. Nichtsdestoweniger könnten die Krystalle Pyrogallussäureäther sein. Aus Mangel an Material konnte keine Analyse ausgeführt werden.

Ich werde das Studium dieses Derivats wieder aufnehmen und suchen die anderen Aethylverbindungen zu erhalten, welche die Formel

$$\left.\begin{array}{l}(\overset{IV}{C_7H_2O})\\ H_4\end{array}\right\}O_4$$

die mir scheint für die Gallussäure adoptirt werden zu sollen [1], voraussehen lässt.

---

1) Diese Formel ist schon von den Anhängern der typischen Betrachtungsweise in Folge der Untersuchungen von Lautemann, nach welchen Gallussäure Dihydroxysalicylsäure ist, adoptirt worden. Sie schreiben die Salicylsäure $\left.\begin{array}{l}C_7H_4O\\ H_2\end{array}\right\}O_2$ und die Gallussäure wie der Verf. es vorschlägt. E

## A. *Wurtz*. Ueber die Atomigkeit der Elemente.

Bull. soc. chim. [2.] II. 247.

Wenn man die Verbindungen, welche ein besimmtes Element mit andern eingeht, z. B. den Wasserstoff und das Chlor betrachtet, so bemerkt man:

1) dass die verschiedenen Elemente sich nicht mit derselben Menge Wasserstoff oder Chlor verbinden und dass sie folglich in dieser Beziehung nicht äquivalent sind. z. B.:

1 Atom (1 Vol.) Chlor verbindet sich mit 1 Atom (1 Vol.) Wasserstoff; 1 Atom (1 Vol.) Sauerstoff verbindet sich mit 2 Atomen (2 Volumen) Wasserstoff; 1 Atom (1 Volum) Stickstoff vereinigt sich mit 3 Atomen (3 Volumen) Wasserstoff.

2) dass ein und dasselbe Element mit einem anderen Element z. B. dem Chlor verschiedene Verbindungen zu bilden vermag, welche mehr oder weniger Chlor enthalten. So ist die Verwandtschaft des Phosphors und des Jods zu Chlor nicht befriedigt in dem $PCl_3$ und dem JCl. Diese Protochlorüre können noch $Cl_2$ fixiren, um in $PCl_5$ und $JCl_3$ überzugehen. So ist ferner die Verwandtschaft des Selens und des Tellurs nicht befriedigt, wenn sie die Bichlorüre gebildet haben. Diese können noch $Cl_2$ aufnehmen, um $SeCl_4$ und $TeCl_4$ zu bilden.

Die erste Proposition zeigt uns, dass die Atome der verschiedenen Körper nicht äquivalent sind in Bezug auf die Verbindungsfähigkeit, welche ihnen innewohnt und man kann sagen, dass diese Fähigkeit einfach oder mehrfach ist, wenn man sie misst durch die Anzahl von Wasserstoffatomen, welche sie zu binden vermag. Daher die Unterscheidung in ein-, zwei- und dreiatomige Elemente.

Dieses ist eine sehr einfache Bezeichnung und alle Chemiker würden jedenfalls einerlei Meinung sein über den Sinn des Wortes Atomigkeit, wenn die verschiedenen einfachen Körper mit Wasserstoff oder mit anderen dem Wasserstoff analogen Körpern nur eine einzige Verbindung bildeten. Die Atomigkeit würde dann gemessen durch die Anzahl dieser einatomigen Elemente, welche fixirt werden könnten. Die Verbindungsfähigkeit (Atomigkeit der einfachen Körper) wäre dann unveränderlich und absolut, ebenso

absolut wie die Atomgewichte, wie diess Foster gesagt hat, wie es Kekulé will.

Aber es ist nicht so. Das Gesetz von Dalton zeigt uns, dass sich die Affinität, welche ein Körper auf einen andern ausübt, gradweise erschöpft oder befriedigt. Dieses bemerkt man nicht blos in den Verbindungen der Körper mit Sauerstoff, sondern auch in denen mit Chlor.

Lassen wir die Sauerstoffverbindungen bei Seite (es ist ein complicirterer Fall) und beschränken uns auf die Betrachtung der Verbindungen mit dem Wasserstoff, mit dem Chlor. Wir haben die folgenden Verbindungen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | $PH_3$ | $JCl$ | $SnCl_2$ | $PtCl_2$ |
| | $PCl_3$ [1] | $JCl_3$ | $SnCl_4$ | $PtCl_4$ |
| $NH_4Cl$ | $PH_4J$ | | | |
| | $PCl_5$ | | | |

Werden wir sagen, der Stickstoff, der Phosphor seien absolut dreiatomig? Aber woher kommt es, dass das Ammoniak noch HCl binden kann, der Phosphorwasserstoff noch HJ, das Phosphorchlorür noch $Cl_2$? Werden wir sagen, das Jod sei einatomig, so fragt es sich, warum JCl noch $Cl_2$ binden kann? Ich antworte: Die Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs und des Phosphors ist nicht erschöpft in den Verbindungen, welche 3 Atome einatomiger Elemente enthalten, ihr Maximum ist erst in den Verbindungen erreicht, die 5 solcher Atome enthalten.

Wir sagen, dass der Stickstoff in dem Ammoniak nur 3 Verwandtschaftseinheiten zeigt oder äussert (*exerce*) in dem Salmiak dagegen deren fünf; wir sagen, er sei dreiatomig in $NH_3$, fünfatomig in $NH_4Cl$, um die Rolle zu bezeichnen, die er in diesen Verbindungen spielt.

Kekulé giebt nicht zu, dass dem so sei. Für ihn hat der Stickstoff nur eine Atomigkeit; sein Verbindungsvermögen ist unveränderlich: er ist immer dreiatomig. Er sagt, der Salmiak ist

---

1) In dem Phosphorjodür $P_2J_4$ ist der Phosphor dreiatomig. Die 2 Atome Phosphor wechseln eine Affinität aus, es bleiben 4 freie Affinitäten übrig, welche durch $J_4$ gesättigt sind;

$$[P''' - P''']^{IV} J_4$$

keine atomistische, sondern eine molekulare Verbindung, gebildet durch die Anziehung und Nebeneinanderlagerung zweier Moleküle, deren jedes im Dampfzustand 2 Volume einnimmt, während die molekulare Verbindung 4 Vol. erfüllt. (wie die Dampfdichte zeigt). Derselbe Fall ist bei dem Trichlorür des Jods; es ist dies eine molekulare Verbindung von JCl, ClCl. Das Jod ist einatomig, denn die atomistische, die wahre Verbindung, die zwei Volume in Dampfform erfüllt, enthält JCl

Auch ich halte die Existenz molekularer Verbindungen, gebildet durch gegenseitige Einwirkung, durch Anziehung und Nebeneinanderlagerung zweier Moleküle ohne Verdichtung zu einem Molekül, zu einem wahren chemischen Molekül, das als Dampf 2 Vol. einnimmt, für möglich.

Das wasserfreie schwefelsaure Natron ist eine atomistische Verbindung, entsprechend dem Methylsulfat $(CH_3)_2SO_4 = 2$ Vol dessen Dampfdichte Dumas und Peligot bestimmten [1]). Mit Wasser in Berührung erwärmt sich das schwefelsaure Natron. Die Moleküle desselben vereinigen sich mit den Molekülen des Wassers in Folge einer Anziehung, die verschieden ist von der Affinität, die die Atome des wasserfreien Sulfats zusammenhält. Diess ist eine molekulare Verbindung; denn Niemand wird behaupten wollen, dass die Moleküle des Wassers irgendwie in derselben Weise in das Molekül des schwefelsauren Natrons eingetreten seien, wie dieses das Atom des Natriums, des Schwefels oder die Atome des Sauerstoffs enthalte. Es giebt also, wie ich kürzlich an anderer Stelle sagte [2]), Gradunterschiede in der Verwandtschaft und unabhängig von dieser Verwandtschaft zweiten Grades, oder der Anziehung eines Salzes für sein Krystallwasser (die wie die atomistische Affinität, in bestimmten Verhältnissen wirkt) muss man vielleicht noch eine molekulare Anziehung einer niedrigeren Ordnung unterscheiden, die sich durch Wärmeentwicklung kund giebt, aber nicht nach festen Verhältnissen wirkt; ich meine die Anziehung

1) Die Art der Condensation dieses Methylsulfates, eines Derivats von $H_2SO_4$, das diesem entspricht, beweist augenscheinlich, dass letzteres sich beim Uebergang in Dampfform zersetzt.

2) Leçons de philosophie chimique S. 80.

eines von Krystallwasser befreiten Salzes auf die Moleküle des Wassers, in dem es sich auflöst, deren thermische Wirkungen von Favre beobachtet sind [1]).

Aber lassen wir diese letzteren molekularen Wirkungen und die daraus folgenden Gruppirungen ausser Acht, wir können zugeben, dass die Verbindung eines Salzes mit Krystallwasser die Folge einer Anziehung ist, die die Moleküle gleichsam in die Ferne ausüben, nicht eine Verdichtung dieser Moleküle zu einem einzigen oder ein Austausch zwischen deren Atomen.

Werden wir annehmen, dass der Salmiak, das Phosphorsuperchlorid, das Trichlorür des Jods eine solche Constitution haben? Mir scheint dies schwierig.

Abgesehen davon, dass man die Verwandtschaft des Chlorwasserstoffs zum Ammoniak nicht vergleichen kann mit der Verwandtschaft des schwefelsauren Natrons zum Wasser, scheint mir die Annahme unstatthaft, dass die molekulare Verbindung $NH_3ClH$ dieselbe Rolle spielen könne wie die atomistische Verbindung KCl und doch sind $PtCl_4(NH_4Cl)_2$ und $PtCl_4(KCl)_2$ isomorph.

Wenn der Salmiak aus zwei Molekülen besteht, sollte man viel eher erwarten, dass $NH_3 + HCl$ äquivalent wäre $KCl + KCl$.

Wenn Phosphorpentachlorid eine molekulare Verbindung ist

$$PCl_3Cl_2 = 4 \text{ Vol.}$$

wie kommt es, dass nach dem Austausch von $Cl_2$ gegen Θ sich eine atomistische Verbindung $PCl_3\Theta = 2$ Vol. bildet?

Wenn das Trichlorür des Jods eine molekulare Verbindung $JCl,Cl_2$ ist, wie kann es bei der Einwirkung auf 3 Moleküle essigsaures Silber die Verbindung

$$J'''\begin{cases} C_2H_3\Theta_2 \\ C_2H_3\Theta_2 \\ C_2H_3\Theta_2 \end{cases}$$

bilden, die Schützenberger dargestellt hat?

Wenn zwei Atome Chlor der Verbindung JCl einfach angefügt wären, würden sie sich offenbar beim ersten Anstoss loslösen, und auf 2 Moleküle essigsaures Silber wirken wie 2 Atome

1 Leçons de philosophie chimique S. 79.

freies Chlor? Was sehen wir statt dessen? Die zwei Atome Chlor wirken ganz ebenso wie das dritte, sie setzen 2 Reste $C_2H_3O_2$ in Freiheit, und die 3 Reste Oxyacetyl bleiben verbunden durch das dreiatomige, untheilbare Atom des Jods.

$$J'''Cl_3 + 3\ AgC_2H_3O_2 = 3(AgCl) + J'''3(C_2H_3O_2).$$

Es scheint mir darum schwer anzunehmen, dass solche Verbindungen molekulare sind, wenigstens so lange sie im festen Zustande bleiben.

Es ist möglich, dass sie es werden in dem Moment, in dem sie Gasform annehmen, und dass die zwei Moleküle $NH_4HCl$ und besonders $NH_3$ und HCy die sich trennen in dem Augenblick, in dem die atomistische Verbindung gasförmig wird, noch eine Wirkung aufeinander ausüben, welche die grosse Stabilität dieser Molekularverbindungen erklären würde [1]). Bei dem Phosphorchlorid fängt die Zersetzung erst bei einer Temperatur an, die höher als der Siedepunkt liegt. Es geht nämlich aus den schönen Versuchen von Cahours hervor, dass die Dampfdichte dieses Chlorids bei 160°, = 3 Volumen entspricht, d. h., dass der Dampf dieses Körpers bei dieser Temperatur aus einem Gemenge von gleichen Volumen

$PCl_3$ atomistische Verbindung .. 2 Vol. Dampt und

$PCl_3Cl_2$ molekulare „ = 4 Vol. „

besteht. Ich werde nächstens auf diese Thatsachen zurückkommen.

Ich glaube nun die Annahme gerechtfertigt zu haben, um die es sich handelt, dass die fraglichen Elemente, je nach den Verbindungen die sie eingehen, bald 3atomig, bald 5atomig sind. Ebenso werden wir sagen, dass gewisse Metalle bald 2atomig, bald 4atomig sind je nach der Rolle, die sie in Verbindungen spielen.

Es ist das der Fall bei dem Zinn, dem Platin etc.

Ich sage nicht, das Platin ist 4atomig, weil es in dem Tetrachlorür $PtCl_4$ sein Atomigkeitsmaximum erreicht; ich weiss diess nicht. Alles was ich weiss, ist, dass es äquivalent ist 2H in $PtCl_2$

---

1) Leçons de philosophie chimique S. 80.

und 4H in $PtCl_4$, und dass es in dem grünen Salz von Magnus 2H vertritt.

$$\left.\begin{matrix} Pt'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,Cl_2.$$

Aber, wird man mir sagen, es ist wahr, dass es in dem Magnus'schen Salz $H_2$ vertritt, es wirkt jedoch nicht mit allen seinen Affinitäten, was dadurch bewiesen wird, dass es in dieser Verbindung noch $Cl_2$ aufnehmen kann und das folgende Chlorür bildet

$$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{Pt}Cl_2'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,Cl_2.$$

Es ist in Wirklichkeit 4atomig wie in dem Tetrachlorür, wo es das Maximum seiner Atomigkeit erreicht. Das ist seine wahre Atomigkeit.

Hierauf antworte ich: Man weiss erstens nicht, ob dieses sein Atomigkeitsmaximum ist, denn $PtCl_4$ kann noch 2KCl aufnehmen, um die wahrscheinlich molekulare Verbindung $PtCl_4$,2KCl zu bilden. Aber, es sei eine molekulare Verbindung oder nicht, welches Element, wenn nicht das Platin kann noch 2KCl anziehen?

Seine Verbindungskraft ist nicht erschöpft, wenn es sich mit $Cl_4$ vereinigt. Es kann noch 2KCl an das Molekül $PtCl_4$ in dem es enthalten ist anheften.

Ferner sage ich: Das was wir bei chemischen Verbindungen betrachten müssen, ist die Rolle, die die Elemente besonders die mehratomigen spielen, welche die verschiedenen Theile in einem Molekül zusammen halten. Um mir Rechenschaft zu geben von der Structur dieser oft so complicirten Gebäude, habe ich mich nicht mit dem virtuellen Verbindungsvermögen der Elemente zu befassen, mit irgend welcher absoluten oder ideellen Atomigkeit, sondern mit dem Verbindungsvermögen, das jedes Element wirklich zeigt. In einer bestimmten Verbindung äussert sich dieses Vermögen auf eine gewisse Art, die ich kennen lernen muss; es zeigt sich anders in anderen Verbindungen. Die Atomigkeit der Elemente wechselt daher nach den Verbindungen. Sie wächst nach bestimmten Ver-

hältnissen, wie es das Dalton'sche Gesetz zeigt, sie verändert sich auch nach der Natur der Verbindungen.

N verbindet sich mit $H_3$ und nicht mit $H_5$, während es $H_4Cl$ aufnehmen kann. Fe vereinigt sich mit $S_2$ aber nicht mit $Cl_4$; Pb mit $Aeth_4$ aber nicht mit $Cl_4$.

Wir definiren daher die Atomigkeit nicht als das absolute Verbindungsvermögen, sondern als den Verbindungs- oder Substitutionswerth.

So wurde der Begriff der Atomigkeit in die Wissenschaft eingeführt. Odling machte zuerst darauf aufmerksam, dass in dem Zinnchlorid $SnCl_2$ das Sn 2H vertritt, während es in dem Chlorür SnCl nur einem Wasserstoff äquivalent ist.

Die Theorie der Atomigkeit der Radicale entwickelte sich von der der Elemente und lieferte die Regeln für diese. Alle Welt giebt zu, dass die Atomigkeit der Radicale wechseln, dass $C_3H_5$ bald 1atomig, bald 3atomig sein kann. Woher kommt diess, wenn dort nicht der Kohlenstoff in zwei Zuständen ist, einmal als 2atomiger und einmal als 4atomiger Kohlenstoff. Wenn man den Kohlenstoff immer als 4atomig betrachten müsste, welchen Sinn hätte die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \quad \text{Allylalkohol}$$

oder was bedeutete die Formel

$$\left.\begin{matrix} Pt'' \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$$

wenn das Platin immer als vieratomig angesehen würde. Ich sehe keinen Fortschritt darin den Schwefel und besonders den Sauerstoff für 4atomig zu erklären. Vergisst man denn die Verbindungen $H_2\Theta$ und $H_2S$?

Ich weiss nicht, wohin der Gedanke einer absoluten, ideellen Atomigkeit das Talent des Herrn Kekulé führen wird, das aber weiss ich, dass das Wort in dem Sinne genommen, nicht mehr seine geschichtliche Bedeutung behält, und dass es nützlich wäre ein anderes zu schaffen, wenn der Gedanke herrschend wird und sich entwickelt. Bis jetzt scheint mir der einzige praktische und

klar entwickelte Begriff der zu sein, der an der Betrachtung der Aequivalenz in verschiedenen Verbindungen festhält. Dies ist für mich die Atomigkeit der Elemente: es bleibt mir als Mittel noch übrig sie zur Classification anzuwenden.

---

## *A. Naquet.* Ueber die Atomigkeit des Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.

Compt. rend. LVIII. 381.

Besitzen die einfachen Körper und die zusammengesetzten Radicale eine unveränderliche Atomigkeit oder besitzen sie gleichzeitig deren mehrere?

Mir scheint dies mehr dem Buchstaben als der Sache nach eine Frage zu sein. Versteht man unter Atomigkeit nur den Substitutionswerth eines Körpers, ohne Rücksicht auf den Grad der Sättigung der Verbindungen, die er liefert, so ist es gewiss, dass die Körper mehrere Atomicitäten haben; nennt man jedoch Atomigkeit eines Körpers seine grösste Sättigungsfähigkeit, so ist es nicht minder zweifelhaft, dass die Atomigkeit der Körper unveränderlich ist.

Ich lasse hiernach diese in zweiter Linie stehende Frage unberücksichtigt und wende mich zu der welche den Gegenstand vorliegender Mittheilung ausmacht: wie gross ist die Atomigkeit des Schwefels, des Selens und des Tellurs?

Bisher hat man diesen Körpern die gleiche Atomigkeit (= 2) beigelegt und wirklich vertreten sie auch in ihren meisten Verbindungen entweder 2 Atome Wasserstoff oder einatomige Radicale, oder sie sind damit verbunden; aber wir kennen Verbindungen, in welchen der Schwefel, das Selen, das Tellur mit einem Substitutionswerth = 4 auftreten. Entweder muss man daher sagen, dass diese Körper abwechselnd zwei- oder vieratomig sein können, oder dass sie stets vieratomig sind, je nachdem man für das Wort „Atomigkeit" die eine oder andere der oben angegebenen Begriffsbestimmungen annimmt.

Die Arbeiten von Carius haben fast mit Sicherheit die Existenz eines Schwefelchlorides von der Formel $SCl_4$ [1]) dargethan und man kennt schon lange ein Selen- und ein Tellurchlorid, welche sich durch die Einwirkung des Wassers in selenige oder tellurige Säure zersetzen, ohne dass Ausscheidung der Metalloïde erfolgt. Diese wohl charakterisirten Verbindungen entsprechen den Formeln $SeCl_4$ und $TeCl_4$.

Mehr noch! Das Tellur bildet mit Brom, Jod und Fluor die entsprechenden Verbindungen $TeBr_4$, $TeJ_4$, $TeFl_4$. Nur letztere Formel ist in sofern etwas zweifelhaft, als die Analyse dieses Körpers nicht ausgeführt worden ist und auf seine Zusammensetzung nur aus der Analogie mit den genannten Körpern geschlossen worden ist.

Nachdem so die Vieratomigkeit des Schwefels, des Selens und und des Tellurs festgestellt ist, bleibt noch die Entscheidung, ob der Sauerstoff zwei- oder vieratomig ist; und damit, ob er weiterhin mit den oben genannten Elementen in eine Gruppe eingeordnet werden muss oder für sich allein eine Familie bilden soll.

Diese Frage ist sehr delicater Natur!

Lässt man sich von den zahlreichen Analogien leiten, welche den Sauerstoff dem Schwefel nähern, so wird man geneigt sich für ihre Zusammengehörigkeit zu entscheiden; berücksichtigt man aber andererseits, dass der Sauerstoff in keiner bekannten Verbindung als vieratomig auftritt, so ist man versucht die Annahme seiner Vieratomigkeit zu verwerfen.

Wenn man noch in Betracht zieht, dass die Atomigkeit desselben Körpers sich ändert je nach dem Radical, mit welchem er verbunden wird (wie das Blei, welches dem Aethyl gegenüber vieratomig, dem Chlor gegenüber stets nur zweiatomig ist) — wird man nichts destoweniger die Möglichkeit einsehen, die Analogien des Sauerstoffs mit der Constitution seiner Verbindungen zu vereinen.

Mann kann sehr wohl annehmen, dass der Sauerstoff, wenn auch vieratomig wie der Schwefel, doch keine 4 Atome solcher

---

1) S = 32, Se = 79,5, Te = 129.

einatomigen Elemente, mit denen man ihn bisher verbunden hat, aus Gründen besonderer Stabilität, aufzunehmen vermag.

Vielleicht meint man, dass man einen Körper nicht als vieratomig betrachten darf, der nie anders als zweiatomig wirkt, und hält vielleicht diese Folgerung für zu subtil: dennoch ist sie es nicht.

Die verschiedene Sättigungsfähigkeit der Körper hängt wohl von gewissen unbekannten Eigenschaften der Atome ab, von der Form, dem Volum oder der Dichte oder von irgend welchen Bedingungen, von denen wir keine Vorstellung haben.

Wenn jedoch ein Atom sich mit vier einatomigen Radicalen verbindet, so ist man zu der Annahme gezwungen, dass dieses Atom mit jenen besonderen Eigenschaften begabt ist, welche es befähigen, sich vier verschiedene Radicale zuzugesellen; aber wir sehen ferner, dass diese Eigenschaft sich nur gewissen Körpern gegenüber äussert. Beständen also diese Körper nicht, oder wären sie unbekannt, so bestände doch immer diese Eigenschaft, wenngleich unfähig sich zu äussern.

Ein grobes Gleichniss wird das Verständniss meines Gedankens erleichtern. Denkt man sich z. B. an die Atome gewisse hakenförmige Ansätze angebracht, welche zum Einhaken in die entsprechenden Ansätze andrer Atome dienen und so die Bildung der Verbindungen veranlassen, so ist es einleuchtend, dass die Zahl der an einem Atom angebrachten Häkchen, die absolute Atomigkeit dieses Körperatoms darstellen würde. Wenn nun diese Häkchen nicht die Fähigkeit besitzen sich ohne Unterschied mit den Ansätzen anderer Körper zu verbinden, so ist es begreiflich, wie die wirksame oder relative Atomicität eines Radicals, manchmal hinter seiner absoluten oder wahren Atomigkeit zurück bleiben kann.

Es genügt sich an die, durch diese in die Augen springende Hypothese ausgedrückten Gedanken zu halten, um zu verstehen, wie ich dazu gelangt bin, anzunehmen, dass die scheinbare Atomigkeit eines Körpers nicht immer seine wirkliche ist, wie ich ferner es für zulässig halte, dass in einzelnen Fällen die Analogien eines Körpers seine wirkliche Sättigungsfähigkeit zu bestimmen erlauben, selbst wenn letztere grösser als die scheinbare Sättigungscapacität ist.

Dies ist, meines Erachtens beim Sauerstoff der Fall.

Die Vieratomigkeit der Metalloïde der Sauerstoffgruppe, lässt die Anomalie zwischen ihnen und dem Quecksilber oder dem Cadmium verschwinden, die in dem doppelten Molekule der ersteren besteht. Auch neue Anomalien veranlasst sie nicht, denn bis jetzt kennt man die Dampfdichte keines vieratomigen Metalls — eine Thatsache, welche in Betrachtung gezogen zu werden verdient.

---

## *A. Kekulé.* Ueber die Atomigkeit der Elemente.

Compt. rend. LVIII. 510.

Mehrere in jüngster Zeit veröffentlichte Abhandlungen unter anderen eine Notiz, welche Naquet in einer ihrer letzten Sitzungen der Akademie vorgelegt hat, sind, wie es mir scheint darauf abgesehen eine gewisse Verwirrung in die Theorie der Atomigkeit der Elemente hineinzutragen.

Ich halte mich umsomehr für verpflichtet, mich an den Debatten zu betheiligen, als ich, wenn ich mich nicht täusche, derjenige bin, welcher den Begriff der Atomigkeit der Elemente in die Chemie eingeführt hat.

Ich werde daher mit möglichster Concision einige von den Grundideen dieser Theorie auseinandersetzen und zwar besonders diejenigen, welche mir geeignet erscheinen, die streitigen Punkte aufzuklären.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass die elementaren Körper sich nach dem Gesetz der constanten und dem der multiplen Proportionen vereinigen. Das erste dieser Gesetze findet durch die Dalton'sche Atomtheorie eine vollkommene Erklärung, das zweite jedoch erklärt sich durch diese Theorie nur in allgemeiner und ziemlich unbestimmter Weise [1]). Was die Dalton-

1) Bezüglich der Geschichte vgl. einerseits Kekulé's Lehrb. d. organ. Chem. I. S. 95 §. 161, andererseits meine Abhandlung diese Zeitschr. V. 18, besonders 20, 21, 22. *E.*

sche Atomtheorie nicht erklärt, ist die Frage, warum die Atome der verschiedenen Elemente sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden als in anderen. Ich glaubte das Ganze dieser Thatsachen durch das, was ich die Atomigkeit der Elemente nannte, erklären zu können.

Die Theorie der Atomigkeit ist also eine Modification, welche ich glaubte, der Theorie Daltons hinzufügen zu können, und man sieht so ein, dass nach meiner Anschauungsweise die Atomicität eine Fundamentaleigenschaft des Atoms ist, welche ebenso constant und unveränderlich ist als das Atomgewicht selbst [1]).

Es hiesse sich des Wortes in einem durchaus abweichenden Sinne von dem bedienen, welchen ich ihm beilegte, als ich es vorschlug, wenn man annehmen wollte, dass die Atomicität variabel sei und ein und derselbe Körper bald mit der einen, bald mit der anderen Atomicität functioniren könne.

Das hiesse den Begriff der Atomigkeit mit dem der Aequivalenz verwechseln. Es bezweifelt Niemand mehr, dass ein und derselbe Körper und selbst Elementarkörper, fähig sei, mit verschiedenen Aequivalenten zu wirken. Das Aequivalent kann variiren, aber die Atomigkeit nicht [2]): Im Gegentheil muss sich die Verschiedenheit der Aequivalente aus der Atomigkeit erklären.

Eine zweite Verwirrung rührt von der Definition her, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen möglichen Werthen den zu wählen, der am besten d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man die Atomicität als das grösste Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu können.

Daraus entsprang dann die Nothwendigkeit, die Elemente, welche ich als dreiatomig angenommen hatte, als fünfatomig zu betrachten, wie N,P,As,Sb,Bi. Eine Consequenz aus denselben Ideen hat Herrn Naquet dazu geführt, die Elemente O,S,Te,Se, die man bisher als zweiatomig betrachtete als vieratomig zu bezeichnen. Dieselbe Idee muss noch dahin führen, das Jod als dreiatomig an-

---

1) Vgl. die Anm. von G. C. Foster Repert. chim. pure 1861, 273. E.
2) Das ist ein Widerspruch in sich Vgl. Kekule's Lehrb. I. §. 188. E.

zusehen und in Folge davon auch die anderen jetzt als einatomig betrachteten Elemente wie Chlor und Brom.

Wenn in der That die Existenz von Verbindungen $NH_4Cl$, $PCl_5$ etc. beweist, dass Stickstoff und Phosphor fünfatomig sind; wenn die von Herrn Naquet angeführten Substanzen ($SCl_4$, $SeCl_4$, $TeCl_4$, $TeBr_4$, $TeJ_4$) die Vieratomigkeit des Schwefels, Selens und Tellurs feststellen, so muss man weiter ebenso schliessen (und Niemand wird die Folgerichtigkeit in Abrede stellen), dass die Existenz einer Verbindung $JCl_3$ uns beweist, dass das Jod dreiatomig ist.

Ein derartiges Raisonnement lässt sich nicht mit Gründen bekämpfen, es führt sich selber ad absurdum. Es genügt in der That, wenn die Dreiatomigkeit des Jods angenommen wird, die Verbindungen $PJ_3$ und $TeJ_4$ zu betrachten, um sich zu überzeugen, dass der Phosphor neunatomig und die Atomigkeit des Tellurs = 12 ist. Und da weiter das Chlor offenbar gleiche Atomigkeit besitzt wie das Jod, d. h. ebenfalls dreiatomig ist, so beweist die Existenz der Verbindung $JCl_3$, dass das Jod nicht mehr drei-, sondern neunatomig ist, u. s. f.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass mich der Chemiker doch etwas zu „cavalièrement“ beurtheilt hat, welcher bei der Kritik meines Lehrbuchs sich nicht scheute zu sagen, dass ich wahrscheinlich desshalb die veraltete Ansicht über die Dreiatomigkeit des Stickstoffs beibehalten hätte, um nicht in der Fortsetzung des Werkes eine im Anfang aufgestellte Hypothese modificiren zu müssen. Es ist ein ernsterer Grund, welcher mich meiner ersten Anschauungsweise hat treu bleiben lassen, ein Grund, welcher, ich wage es zu hoffen, schliesslich den Sieg davon tragen wird über die Modificationen, welche man seitdem vorgeschlagen hat.

Hier will ich übrigens die Erklärung folgen lassen, welche ich von Anfang an für einige Arten von Verbindungen gegeben hatte, die viele Chemiker in Verlegenheit setzen. Ich werde sie auseinandersetzen, indem ich einige Fundamentallehren aus der Theorie der Atomigkeit nochmals zusammenfasse.

Die Elemente verbinden sich unter sich durch eine specielle Anziehung, welche sich unserer gegenwärtigen Forschung noch entzieht und von der wir nur die Wirkungen studiren können.

Das Studium der numerischen Beziehungen, nach denen sich die Elemente verbinden, führt uns zu der Annahme, dass es Atome giebt, welche so zu sagen, mehrere Anziehungsmittelpunkte oder mehrere Affinitätseinheiten besitzen. Wir können demnach die Elemente in ein-, zwei-, drei- und vieratomige eintheilen. Vielleicht werden wir später in die Nothwendigkeit versetzt noch die Existenz fünf- etc. atomiger Elemente anzunehmen.

In allen atomistischen Verbindungen sind die Affinitätseinheiten eines Atoms ganz oder theilweise (!) durch eine gleiche Anzahl von Affinitäten eines oder mehrerer Atome gesättigt.

Die gleichartigen Atome können sich ebensowohl unter sich als mit ungleichartigen verbinden.

So erklärt man sich, warum viele Elemente mit mehreren Aequivalenten functioniren. Stelle man sich beispielsweise vor, dass zwei Atome Quecksilber (Hg = 200 zweiatomig) sich unter sich durch je 1 Affinität verbinden, so wird man die zweiatomige Gruppe $Hg_2$ erhalten, d. i. das Mercurosum, in welchem Hg äquivalent ist einem Atom H, während Hg das Mercuricum zwei Atomen H äquivalent ist u. s. w.

Diejenigen Verbindungen, in welchen alle Elemente durch die sich gegenseitig sättigenden Affinitäten der Atome zusammengehalten werden, könnte man atomistische Verbindungen („*combinaison atomique*") nennen. Es sind die wahren chemischen Moleküle und die einzigen, welche im Dampfzustand bestehen können.

Neben diesen atomistischen Verbindungen müssen wir noch eine zweite Kategorie von Verbindungen unterscheiden, welche ich mit dem Namen „molekulare Verbindungen" bezeichnen will. Die Existenz und Bildung dieser Verbindungen erklärt sich durch folgende Betrachtungen.

Die Anziehung muss sich auch zwischen solchen Atomen bemerklich machen, welche verschiedenen Molekülen angehören. Diese Anziehung bewirkt, dass sich die Moleküle einander nähern und aneinanderlagern, eine Erscheinung, welche stets den wirklichen chemischen Zersetzungen vorhergeht. Auch kann es vorkommen (namentlich in den Fällen, wo die doppelte Zersetzung durch die Natur der Atome selbst unmöglich wird) dass die Reaction nach

dieser Annäherung stehen bleibt, dass so zu sagen, die beiden Moleküle sich aneinanderleimen, indem sie so eine mit einer gewissen, immerhin aber weniger grossen Stabilität als die der atomistischen Verbindungen begabte Gruppe bilden. Das erklärt, wesshalb diese molekularen Verbindungen keine Dämpfe bilden, sondern sich durch Einwirkung der Hitze zersetzen (?), indem sich die Moleküle aus denen sie entstanden sind, wieder regeneriren (?).

Unter den Verbindungen dieser Art, führe ich folgende an:

Dreiatomige Elemente: $PCl_3,Cl_2$; $NH_3,HCl$ etc. Zweiatomige Elemente: $SeCl_2,Cl_2$; $TeBr_2Br_2$ und die anderen von Naquet angeführten Verbindungen etc. Einatomige Elemente $JCl,Cl_2$ etc.

Es wäre leicht, eine grosse Zahl analoger organischen Verbindungen anzuführen, d. h. solcher Substanzen, welche zusammengesetzte Radicale an der Stelle des Wasserstoffs oder Chlors enthalten. Doch begnüge ich mich damit an das Tetraäthylammoniumjodür zu erinnern, das in allen Stücken dem Chlorammonium ähnlich ist, an das Triäthylphosphinchlorür etc. [1]). Ich mache darauf aufmerksam, dass hier die Analogie sich auch noch in Verbindungen wiederholen kann, welche ein zweiatomiges Element enthalten. Wirklich weiss man, dass die Methyl- und Aethyl- Tellurüre und die entsprechenden Selenverbindungen sich direct mit 1 Moleküle Chlor, Brom, Jod vereinigen, und man hat beobachtet, dass selbst das Schwefeläthyl analoge Fähigkeit besitzt, indem es sich mit einigen Metallchlorüren verbindet u. s. w. Ich füge hinzu, dass die Anziehungskraft der Moleküle nicht bei diesen Grenzen stehen bleibt. Nicht allein das Wasser und die vom Typus Wasser abgeleiteten Substanzen können sich so zu molekularen Verbindungen addiren (z. B. Tetraäthylammoniumoxydhydrat etc.), sondern es giebt auch durch molekulare Verbindung entstandene Substanzen, welchen sich noch andere Moleküle zugesellt haben. Unter diesen molekularen Verbindungen zweiten und dritten Grades führe ich die merkwürdigen von Weltzien beschriebenen Körper an, als die Trijodüre und die Pentajodüre des Tetraäthylammoniums etc.

1) Zu diesen molekularen Verbindungen gehört wohl auch das Triäthylphosphinoxyd?! *E.*

Ich bemerke schliesslich, dass eine grosse Anzahl sowohl organischer als unorganischer Substanzen, welche zum grössten Theil nur als Krystallmoleküle bestehen, augenscheinlich zu dieser Klasse molekularer Verbindungen gehören.

---

## *Naquet.* Ueber die Atomigkeit der Elemente.

Erwiederung auf die (vorstehende) Abhandlung von Kekulé, über denselben Gegenstand.

Compt. rend. LVIII. 675.

Unter dem Vorwand, grössere Klarheit in die Discussion zu bringen, hat Kekulé, welchem, meines Wissens, Niemand das Verdienst streitig zu machen sucht, die Bezeichnung: Atomigkeit der Elemente in die Wissenshaft eingeführt zu haben, meiner Meinung nach die Dunkelheit in derselben noch vergrössert.

Nachdem Herr Kekulé festgestellt hat, und hierin bin ich völlig mit ihm einverstanden, dass man die Atomicität als eine untrennbare und gerade desshalb unveränderliche Eigenschaft der Atome betrachten müsse, dass man sich wohl zu hüten habe die Bedeutung des Wortes Atomigkeit zu verwechseln, indem man daraus ein Synonym des Wortes Aequivalent mache, wirft er die Frage auf: Ist die Atomigkeit das Maximum der Aequivalenz oder die Maximalsättigungscapacität?"

Er antwortet hierauf verneinend und nimmt, um gewisse Verbindungen bequem erklären zu können, die einer höheren Ordnung angehören als der Atomigkeit entspricht, die er für verschiedene Elemente vermuthet, neben den atomistischen Verbindungen, die im gasförmigen Zustand bestehen können, noch aus der Juxtaposition gewisser Moleküle hervorgegangene molekulare Verbindungen an, die sehr complicirte Verbindungen erzeugen können. So wären seiner Ansicht nach das $NH_4Cl$, das $PCl_5$ die Superchloride des Selens und des Tellurs nur aus Juxtaposition eines Moleküls Salzsäure und eines Moleküls Ammoniak, oder eines Moleküls Chlor mit einem Molekül des Protochlorürs des Phosphors, Selens, oder Tellurs hervorgegangene molekulare Verbindungen.

So betrachtet, würden diese Verbindungen ($NH_4HCl, PCl_3Cl_2$) nichts bezüglich der Atomigkeit des Phosphors, des Stickstoffs, des Selens, des Tellurs beweisen. Die beiden ersten dieser Körper blieben dreiatomig, die zwei letzten zweiatomig. Ich gestehe Hrn. Kekulé gerne die Existenz molekularer Aneinanderlagerungen zu, das Krystallwasser lässt darüber keinen Zweifel, aber ich glaube, dass Kekulé sich mit der Annahme in absolutem Irrthum befindet, dass alle solche Verbindungen molekulare sind, welche nicht in Gasform übergehen können und aus diesem Irrthum entspringt die, meiner Meinung nach, unvollständige Definition, welche er von der Atomicität giebt.

Es ist sehr wohl bekannt, dass selbst die bestimmt charakterisirten chemischen Moleküle sich bei genügend erhöhter Temperatur zersetzen. Wir dürfen also nicht erstaunt sein, wenn wir gewisse wenig stabile Körper sehen, die selbst die Temperatur nicht vertragen können, welche sie in den Gaszustand überführen würde. Diese Thatsache ist mit den uns bekannten Gesetzen erklärbar, so dass wir nicht nöthig haben unsere Zuflucht zu einer neuen Hypothese zu nehmen. Wenn es anders wäre und nähme man mit Kekulé an, die Eigenschaft nicht im gasförmigen Aggregatzustand bestehen zu können zeige an, dass eine Verbindung eine blos molekulare Aneinanderlagerung sei, so müsste die grösste Zahl der bis jetzt bekannten Körper, als nicht aus atomistischer Verbindung hervorgangen, betrachtet werden.

Ich glaube aber, dass die Eigenschaft sich zu verflüchtigen, nicht die ist, welche eine Unterscheidung der molekularen und atomistischen Verbindungen erlaubt. Meiner Ansicht nach sind die letzteren Verbindungen durch die Eigenschaft, charakterisirt dass sie in Reactionen eintreten und mit andern Körpern doppelte Zersetzungen bilden können, während die molekularen Verbindungen nur durch die atomistischen Verbindungen reagiren, aus denen sie gebildet sind. Da jedoch das Phosphorsuperchlorid, das Chlorammonium, die Superchloride des Selens und Tellurs, doppelte Zersetzungen eingehen und so andere demselben Verbindungsgrade angehörende Körper bilden können, so sind es wirklich atomistische Verbindungen, welche darthun, dass der Stick-

stoff und die ihm verwandten Körper fünfatomig, der Sauerstoff und die ihm verwandten vieratomig sind.

Weniger bestimmt möchte ich mich in Bezug auf das Jodsuperchlorid aussprechen. Es scheint mir diese Verbindung nicht so glatt in doppelte Zersetzungen einzutreten, als die Formel $JCl_3$ augenscheinlich verlangt, und ich bin geneigt, die von Kekulé für es vorgeschlagene Formel $JCl,Cl_2$ zu adoptiren.

Jedenfalls jedoch würde ich, wenn eines Tags nachgewiesen würde, dass das $JCl_3$ glatte doppelte Zersetzungen liefert, gerne die Dreiatomigkeit des Jods zugeben, ohne mich irgendwie durch die Argumente von Kekulé abhalten zu lassen.

Wenn, sagt dieser Chemiker, das Jod dreiatomig ist, so ist das Chlor es auch und aus dem Jodsuperchlorid muss man dann wieder schliessen, dass das Jod nicht dreiatomig ist, sondern neunatomig u. s. f.

Kekulé vergisst dabei, dass er selbst erkannt hat, dass wenn die Körper eine unveränderliche Atomigkeit besitzen, sie doch mit verschiedenem Substitutionswerth in die Verbindungen eintreten können. Ja würde ich mich selbst zur Hypothese der Dreiatomigkeit des Jods bekennen, so müsste ich doch zugeben, dass wenn auch das Chlor 3 Anziehungsmittelpunkte besitzt, in allen bekannten Fällen doch nur einer wirkt. Dreiatomig oder nicht, das Chlor wirkt immer einatomig und daher würde der Körper $JCl_3$, wenn er überhaupt etwas beweisen könnte, die Dreiatomigkeit und nicht die Neunatomigkeit des Jods beweisen.

Ohngeachtet der von Kekulé entwickelten Gründe kann man daher fortfahren den Stickstoff, den Phosphor, das Antimon und das Wismuth als fünfatomig zu betrachten und den Sauerstoff, den Schwefel, das Selen und das Tellur als vieratomig, wie ich es vorgeschlagen.

Auf die aus der Existenz von $JCl_3$ gezogenen Argumente sich zu stützen, um dem Cl, Br und J eine Atomigkeit = 3 beizulegen, scheint mir heute noch nicht gestattet.

Zum Schlusse möchte ich die Thatsache hervorheben, dass Kekulé in seiner Notiz, die von mir geäusserte Idee zu accep-

tiren scheint, dass man zwischen scheinbarer und wirklicher Atomigkeit der Elemente unterscheiden muss.

In der That nimmt Kekulé ohne Einwendung an, dass wenn der Schwefel und das Selen vieratomig ist, der Sauerstoff es auch ist. Er geht sogar weiter und giebt zu, dass wenn man die Dreiatomigkeit des Jods nachwiese, daraus die Dreiatomigkeit für das Chlor und Brom sich logisch ableite.

Gestützt durch eine Autorität wie die Kekulés nimmt diese Ansicht, welche ich nur mit der grössten Vorsicht auszusprechen gewagt habe, nun ihren Platz in der Wissenschaft ein, wozu ich mir nicht genug Glück wünschen kann, da ich ihr eine bedeutende Wichtigkeit beilege.

---

## *Williamson.* Ueber die Classification der Elemente nach ihrer Atomigkeit.

Bull. soc. chim. [2] II.

Verf. nimmt das neue System der Atomgewichte an, welches bei einer gewissen Anzahl von Metallen die von Gerhardt angewandten Atomgrössen verdoppelt. Durch diese Verdopplung, wie sie Cannizzaro vor einigen Jahren vorgeschlagen, kommt man mit 5 oder 6 Ausnahmen auf die Berzelius'schen Atomgewichte zurück.

Williamson bemerkt, dass wenn Gerhardt dieses System angenommen und nur die Atomgewichte der Alkalimetalle, des Silbers und Bors halbirt hätte, so würde er unmittelbar die jetzigen Atomgewichte gegeben haben.

Wenn man das neue System der Atomgewichte annimmt, so muss man die einfachen Körper in zwei Klassen theilen, die des Chlors und die des Sauerstoffs. Die erste umfasst die Elemente, von denen 1 Atom sich mit 1, 3 oder 5 Atomen Wasserstoff oder Chlor verbindet, während in die zweite diejenigen Elemente gehören, von denen ein Atom sich mit 2, 4 oder 6 Atomen des Chlors oder eines andern einatomigen Elements (Monade) verbinden kann. Die erste

Klasse ist charakterisirt durch die Thatsache, dass sie einem Molekül immer eine paare Anzahl Atome liefert, während die zweite bald in paarer bald in unpaarer Anzahl eintritt.

I Klasse der Elemente, die jedem Moleküle eine paare Anzahl Atome liefern:

| | | |
|---|---|---|
| H = 1 | Li = 7 | N = 14 |
| Fl = 19 | Na = 23 | P = 31 |
| Cl = 35,5 | K = 39,2 | As = 75 |
| Br = 80 | Rb = 85 | Sb = 122 |
| J = 127 | Cs = 133 | Bi = 210 |
| | Tl = 203 | Bo = 11 |
| | Ag = 108 | Au = 196 |

II Klasse der Elemente, die bald eine paare bald eine unpaare Anzahl Atome in ein Molekül liefern.

| | | |
|---|---|---|
| O = 16 | Cu = 63,5 | C = 12 |
| S = 32 | Be = 9 | Si = 28 |
| Se = 79,5 | Y = 64 | Sn = 118 |
| Te = 129 | Ce = 92 | Ti = 50 |
| Ca = 40 | La = 92 | Mo = 96 |
| Sr = 87,5<br>Ba = 137 | Di = 96 | V = 137 |
| Pb = 207 | U = 120 | W = 184 |
| Hg = 200 | Zr = 89,5 | Pt = 197<br>Ir = 197 |
| Mg = 24 | Ta = 138<br>Nb = 195 | Os = 199 |
| Zn = 65 | Th = 238 | Rh = 104 |
| Cd = 112 | | Ru = 104 |
| Al = 27,5 | | Pd = 106,5 |
| Fe = 56 | | |
| Cr = 52,5 | | |
| Mn = 55 | | |
| Co = 58,5 | | |
| Ni = 58,5 | | |

Seit langer Zeit hat man das Chlor, das Brom und das Jod in eine Familie geordnet als einatomige Elemente, fähig den Wasserstoff Atom für Atom zu vertreten. Das Fluor, das man diesen Körpern beizuzählen gewohnt ist, zeigt eine Anomalie, die es den 2atomigen Elementen nähert. Denn das Fluorwasserstoff-Fluorkalium (Fluorhydrat des Fluorkaliums) ist eine bestimmte Verbindung, die dem Fluor das Atomgewicht 38 zuzuschreiben scheint

und die Fluorwasserstoffsäure als $FlH_2$ betrachten lässt. Der Fluorwasserstoff verbindet sich mit verschiedenen Metall-Fluorüren wie mit denen des Bor und des Siliciums. Aber es ist andererseits zu beachten, dass man auch Chlorhydrate der Chlorüre sowie Doppelchlorüre kennt, ohne dass man behaupten kann, das Chlor sei ein mehratomiges Element, das die Fähigkeit habe, die Atome des Metalls in den zusammengesetzten Chlorüren zusammenzuhalten.

Verf. nimmt an, dass die Bildung von Doppelchlorüren Folge einer chemischen Verbindungskraft sei analog der, welche Chlorwasserstoff oder KCl und $\Theta_3$ vereinigt.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind untereinander analoge Elemente; der Parallelismus zwischen Sauerstoffsalzen und Sulfosalzen liefert für Sauerstoff und Schwefel genügende Beweise. Ausserdem entsprechen nach H. Deville die Molekularvolume des Schwefels und Selens bei hohen Temperaturen dem des Sauerstoffs.

Eine andere wohl charakterisirte Familie umfasst Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth; ein Atom jedes dieser Körper verbindet sich mit 3 Atomen Wasserstoff oder Aethyl und bildet damit basische Verbindungen analog dem Ammoniak.

Jedes dieser Elemente bildet zwei Sauerstoffverbindungen, entsprechend der Salpetersäure und der salpetrigen Säure.

Es ist kaum nöthig die grosse Analogie hervorzuheben, die besteht zwischen der arsenigen Säure und der antimonigen Säure zwischen den Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons, zwischen Phosphorsäure und Arsensäure.

Die Atomwärme der vier letzten Glieder dieser Reihe ist fast dieselbe, die des Stickstoffs (als Gas) ist beträchtlich geringer.

Andererseits werden die Moleküle des Phosphors und des Arsens im Dampfzustand aus 4 Atomen gebildet, während die des Stickstoffs aus 2 Atomen bestehen. Dieser Unterschied in der Constitution dieser Körper darf nicht überraschen, wenn man sich erinnert, dass diese Elemente nicht immer dreiatomig, sondern manchmal einatomig, fünfatomig etc. sind, so dass das Molekül des freien Stickstoffs aus 2 einatomigen oder dreiatomigen Atomen gebildet wird, während sich die Moleküle des Phosphors, wie Ammoniak,

aus einem dreiatomigen und 3 einatomigen Atomen zusammensetzen.

Eine andere Familie bildet Kohlenstoff und Silicium, die beide flüchtige Tetrachlorüre bilden und bald zweiatomig, bald vieratomig sind.

Bei dieser Gelegenheit opponirt Verf. der Ansicht, die Kekulé kürzlich ausgesprochen, dass die Atomigkeit eines jeden Elementes alsunveränderlich betrachtet werden müsse. (vgl. S. 690.)

Unter den Metallen besitzen Lithium, Natrium, Kalium und wahrscheinlich die neu entdeckten Rubidium, Cäsium und Thallium (?) zahlreiche Aehnlichkeiten und können als einatomig angesehen werden. Dieser Klasse schliesst sich auch das Silber an. Das Gold gehört nach seiner specifischen Wärme und nach der Constitution seiner beiden Chlorüre zu den Metallen, die ein- und dreiatomig sind, das Bor ist dreiatomig.

Unter den stark basischen Metallen zeigen Calcium, Strontium, Barium und Blei grosse Analogien, aber das Blei kann eine Tetraäthylverbindung $Pb(C_2H_5)_4$ bilden, die dem Superoxyd entspricht, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Aethyl ersetzt sind, und die Verbindung $Pb(C_2H_5)_3Cl$ beweist die Vieratomigkeit des Bleis. Wenn man Calcium und seine Analogen als zweiatomig betrachtet, so werden die Oxyde, Chlorüre, Sulfate und Carbonate dieser Metalle durch die alten Berzelius'schen Formeln dargestellt. ($RO$;$RCl_2$;$RSO_4$$RCO_3$.

Das salpetersaure Kali erhält dann die Formel ($NO_3K$) analog der des ihm isomorphen Arragonits ($CO_3Ca$); dasselbe beobachtet man bei Kalkspath und salpetersaurem Natron.

Eine andere Gruppe ähnlicher Metalle ist die Trias Zink, Cadmium und Magnesium, die alle flüchtig sind und sehr ähnliche oft isomorphe Salze bilden. Die Constitution des Zinkäthyls von Frankland $Zn(C_2H_5)_2$ constatirt die Zweiatomigkeit des Zinks. Man kann denselben Schluss auf die anderen Metalle der Magnesiareihe ausdehnen, auf Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer.

Eine grosse Aehnlichkeit zeigt sich in der Reaction des Aluminiums, den Sesquioxyden des Eisens, Chroms und Mangans. Es sind schwache Basen und bilden alle Alaune, die drei ersten Oxyde sind im freien Zustand isomorph. So kann man auf Aluminium

und Chrom die Schlüsse ausdehnen, die für Eisen und Mangan gelten. Ausserdem verhält sich das Chrom in manchen Verbindungen ähnlich dem Schwefel. So ist die Chlorchromsäure $CrO_2Cl_2$ der Chlorschwefelsäure analog. Die Schwefelsäure und die Chromsäure, beide zweibasisch, zeigen grosse Aehnlichkeiten in ihrem Verhalten. Danach scheint die Analogie zwischen Chrom und Schwefel, da beide zweiatomig sind, auf die Zweiatomigkeit des Aluminiums, des Eisens und Mangans hinzuweisen. Endlich haben auch Schwefel und Mangan Vergleichungspunkte. Man hat oft auf die Isomerie aufmerksam gemacht, die zwischen dem überchlorsauren und übermangansauren Kali stattfindet, die auf die Nothwendigkeit deutet, in der Formel des letzteren ein einziges (doppeltes) Mangan-Atom zu schreiben ($MnO_4K$).

Wurtz machte vor einiger Zeit ein gewichtiges Argument geltend für die Verdopplung des Atomgewichts gewisser Metalle, die einen zweiatomigen Charakter haben.

Mit dem Atomgewicht 16 für Sauerstoff hätte man in einer Anzahl Salze halbe Moleküle Wasser

$$\frac{H_2O}{2}$$

wenn man die Atomgewichte der Metalle halb so gross annähme.

Andere Metalle müssen auf die Liste der zwei- oder vieratomigen Elemente gesetzt werden. Quecksilber ist zweiatomig, die Zusammensetzung seiner Methylverbindung $Hg(CH_3)_2 = 2$ Vol. und seiner Aethylverbindung beweist dies genügend.

Zinn ist zwei- und vieratomig in seinen beiden Chlorüren.

Die von Deville ausgeführten Dampfdichtebestimmungen für die Sesquichlorüre des Eisens, Aluminiums und Chroms zeigen, dass das Molekül dieser Körper 2 Atome Metall und 6 Atome Chlor enthält, also ebensoviel Metall als das Molekül des Sesquioxyds. Man hat diese Dampfdichten als Anomalien betrachtet. Sie sind indessen im Einklang mit dem schon ausgesprochenen Gesetze, dass diese Metalle sich mit einer paaren Anzahl Atome der ersten Familie verbinden. Wenn das Atom des Eisens, das sich in dem Chlorür mit 2 Atom Chlor verbindet, in dem Chlorid deren 3 aufnehmen könnte, müsste man dem Gesetze die eigenthümliche Form

geben: das Eisen verbindet sich mit einer geraden Anzahl Atome der ersten Familie, wenn es sich nicht mit einer ungeraden verbindet.

Unter den Ausnahmen dieses Gesetzes muss man das Stickoxyd NO und den Calomel HgCl anführen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich der Dampf des letzteren in dem Augenblick seiner Bildung zersetzt und dass dem Calomel in Wahrheit die Molekularformel $Hg_2Cl_2$ zukommt.

Dieser Schluss findet Bestätigung durch einen interessanten Versuch von Odling, der gezeigt hat, dass der Dampf des Calomels aus einem Gemenge von Quecksilberatomen und Sublimatmolekülen besteht. Die Anwesenheit des Quecksilbers demonstrirt er durch seine Wirkung auf ein eingebrachtes Goldblättchen, und er findet, dass der Dampf Sublimat absetzt.

---

## Berichtigung zur Abhandlung „über den tertiären Pseudobutylalkohol" [1].

Von *A. Butlerow*.

(Eingesandt am 12. Nov. 1864.)

In der genannten Abhandlung habe ich die Formel der theoretisch-möglichen isomeren Alkohole der 5ten genetischen Reihe gegeben. Nun finde ich, bei neuem Durchsehen dieser Formeln, dass zu den sieben der dort angeführten Fälle der chemischen Structur des Alkohols $C_5H_{12}O$, noch ein Fall zugefügt werden muss. Es sind nämlich, da zwei isomere Propyle möglich sind, zwei verschiedene methyl-propylirte Methyalkohole denkbar; die Formel eines derselben das normale Propyl enthaltenden ist in meiner Abhandlung angeführt, der andere Alkohol, welcher dort vergessen worden ist, würde methyl-pseudopropylirter Methylalkokol (ein secundärer Pseudoamylalkohol) sein:

$$\left.\begin{matrix} CH[CH(CH_3)(CH_3)][CH_3] \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Die Zahl der theoretisch-möglichen isomeren Alkohole $C_5H_{12}O$ wird auf diese Weise sich auf 8 (anstatt 7) und der secundären Pseudoamylalkohole auf 3 (anstatt 2) erheben.

Hierbei tritt aber auch der Umstand hervor, dass die vorhandenen üblichen Namen der normalen Alkoholradicale für die rationelle Bezeichnung aller isomeren Alkohole der höheren Reihen nicht mehr ausreichen, und man wird zu diesem Zwecke genöthigt, den entsprechenden Radicalen der Pseudoalkohole selbständige Benennungen zu ertheilen.

Kasan, den 12./24. October 1864.

---

1) Diese Zeitschr. VII. 385.

# Ueber die chemische Constitution des Holzkreosots.

Vorläufige Notiz.

Der London Royal Society mitgetheilt am 1. October 1864.

Von *Hugo Müller*.

(Eingesandt am 16. Nov. 1864.)

Diese Substanz war seit ihrer Entdeckung durch Reichenbach vielfach der Gegenstand chemischer Untersuchung, jedoch blieb die wahre chemische Natur in Folge der Schwierigkeit, mit welcher die Reindarstellung verknüpft ist, zweifelhaft, bis Hlasiwetz im Jahre 1858 seine ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlichte.

Bis zu jener Zeit verwechselte man noch häufig den eigentlichen Holzkreosot mit Phenylalkohol, welch' letzterer auch in der That denselben fast vollständig in seiner Anwendung verdrängte. Hlasiwetz stellte zuerst den Kreosot in reinem Zustande dar und gab demselben die Formel $C_8H_{10}O_2$; er zeigte, dass diese Substanz, obgleich sie manche Eigenschaften mit Phenylalkohol gemein hat, dennoch ein chemisch vollständig verschiedener wohlcharakterisirter Körper ist.

Zur Zeit als Hlasiwetz seine Untersuchung veröffentlichte, war ich selbst mit der Untersuchung des Holzkreosots beschäftigt und so weit meine Beobachtungen reichten, stimmten dieselben vollständig mit den von Hlasiwetz erhaltenen Resultaten überein. Ich hatte damals eine ziemliche Menge des reinen Materials dargestellt und dies veranlasste mich diesen Gegenstand in der Zwischenzeit wieder aufzunehmen, um nun wenn möglich etwas Genaueres über die Constitution dieses Körpers zu erfahren. Ich glaube nun im Folgenden Einiges mittheilen zu können, welches als Beitrag zur Lösung dieser Frage angesehen werden mag. Da ich später eine ausführlichere Beschreibung meiner Versuche veröffentlichen werde, so will ich mich nur auf die Mittheilung einer Reaction beschränken, welche am besten geeignet scheint die erhaltenen Resultate zu illustriren.

Bringt man reinen bei 219° kochenden Kreosot in Berührung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und erhitzt zum Sieden, so findet eine Reaction statt. Der Kreosot färbt sich durch etwas freigewordenes Jod braun und es destillirt Jodmethyl über. Ich fand später, dass das Freiwerden von Jod von einer secundären Zersetzung herrührt und die Reaction beeinträchtigt und da überhaupt die Jodwasserstoffsäure sich nicht mit dem Kreosot mischt, so modificirte ich den Versuch in folgender Weise. Ich fügte zu dem Kreosot so viel Wasser als sich darin löste, brachte dann gewöhnlichen Phosphor in die Retorte und setzte nun nach und nach kleine Mengen Jod zu mit der Vorsicht, dass nach der Vereinigung des letzteren mit dem Phosphor dieser immer im Ueberschuss blieb. Die Retorte wurde nun allmälig erwärmt, bis bei un-

gefähr 95° die Reaction eintrat. Es destillirte langsam Jodmethyl über, welches durch eine Kühlvorrichtung condensirt wurde. Sobald die Reaction nachliess, wurden neue Mengen von Phosphor und Jod zugesetzt und dieses so lange fortgesetzt, bis endlich der Retorteninhalt allmälig dickflüssig und nach dem Erkalten zähe wurde. Das Destillat bestand aus Jodmethyl, welches etwas unzersetzten Kreosot beigemengt enthielt, von welchem es durch Behandeln mit kaustischer Kalilösung befreit wurde. Der Rückstand in der Retorte wurde mit Wasser vermischt, worin er sich leicht löste bis auf einen geringen Rückstand von unzersetztem Kreosot, die wässrige Lösung mit viel Wasser verdünnt und kohlensaures Barium zugesetzt, bis sich Barium in der Lösung nachweisen liess. Dann wurde filtrirt und mit neutralem essigsauren. Blei gefällt. Der wohlausgewaschene farblose Niederschlag wurde nun mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Temperatur eingedampft. Es resultirte ein schwerer wenig gefärbter dicker Syrup, welcher selbst nach langem Stehen im Exsiccator weder fest wurde noch krystallisirte. Diese Substanz ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillirbar und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, sie zeigt in ihrem chemischen Verhalten eine so täuschende Aehnlichkeit mit Oxyphensäure (Pyrocatechin), dass man sie für identisch mit dieser Substanz halten könnte wenn nicht die Unfähigkeit zu krystallisiren diesem wiederspräche. Ich bin noch mit der genaueren Untersuchung dieses Körpers beschäftigt, glaube aber, dass seine chemische Natur im Zusammenhang mit andern Considerationen es wahrscheinlich macht, dass derselbe homolog mit Oxyphensäure ist. Die beschriebene Reaction liesse sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_{10}\Theta_2 + HJ = CH_3J + C_7H_8\Theta_2$$

Kreosot — Jodmethyl — neuer Körper.

Es würde sich demnach der Kreosot als methylirte Oxytolylsäure (vielleicht besser) Oxykresylsäure betrachten lassen.

Diese Ansicht gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit wenn man die Eigenschaften des Kreosots in Betracht zieht und die Existenz eines niederen Homologen sowie das Vorkommen von Oxyphensäure unter den Destillationsproducten des Holzes, in Erwägung zieht. Hlasiwetz hat nachgewiesen, dass das Guajacol identisch mit diesem niederen Homologen des Kreosots ist. Bestätigen sich die angeführten Ansichten über die Constitution des Kreosots $C_8H_{10}\Theta_2$, so wäre das Guaiacol $C_7H_8\Theta_2$ als methylirte Oxyphensäure zu betrachten und es lässt sich erwarten, dass durch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf diesen Körper Oxyphensäure erzeugt wird. Ich bin damit beschäftigt diesen Versuch auszuführen.

---

*A. W. Hofmann* **Beitrag zur Geschichte der Farbstoffe aus Steinkohlentheer. (Phenyltoluylamin.)**

Compt. rend. LIX. 793.

Die Entdeckung des Diphenylamins unter den Zersetzungsproducten des Anilinblaus (Triphenylrosanilin) die ich kürzlich der Akademie mitzutheilen die Ehre hatte (Compt. rend. LVIII, 1131), veranlasste mich in gleicher Richtung die Reactionen der unter analogen Umständen entstehenden Verbindungen zu untersuchen. In erster Linie richtete sich meine Aufmerksamkeit auf den Farbstoff, den man passend als Toluidinblau bezeichnen kann. Wenn man ein Rosanilinsalz, z. B. das essigsaure, mit seinem doppelten Gewichte Toluidin erhitzt, so bemerkt man genau die Erscheinungen, welche bei der Anwendung von Anilin schon beschrieben wurden. Es findet reichliche und anhaltende Ammoniakentwickelung statt, und indem das Rosanilin durch alle Nüancen des Violetts geht, verwandelt es sich nach einigen Stunden in eine braune und metallisch glänzende Masse, die sich mit dunkelindigblauer Farbe in Alkohol auflöst. Diese Masse ist essigsaures Tritoluylrosanilin. Durch eine geeignete Behandlung mit ammoniakalischem Alkohol und Zusatz von Wasser, erhält man die freie Base, die nachher zur Darstellung verschiedener Salze dient. Nur das Chlorhydrat wurde der Analyse unterworfen. Mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, stellte es kleine blaue in Wasser unlösliche Krystalle dar, die bei 100° getrocknet, eine der Formel $C_{41}H_{38}N_3Cl = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{16}\\(C_7H_7)_3\end{matrix}\right\}N_3,HCl$ entsprechende Zusammensetzung zeigen.

Die Bildung des Toluidinblaus ist demnach ganz analog der des Anilinblaus:

$$C_{20}H_{19}N_3, \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}N\right) = 3NH_3 + C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{16}\\(C_7H_7)_3\end{matrix}\right\}N_3, \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Ich habe nicht speciell die Eigenschaften dieser neuen Reihe von Farbstoffen untersucht. Sie sind im allgemeinen löslicher als die entsprechenden phenylirten Verbindungen und daher schwieriger absolut rein darzustellen. Wenn man eines dieser Salze z. B. das Acetat, der trocknen Destillation unterwirft, so entwickelt sich zuerst Wasser und Essigsäure, später destilliren ölige Producte, von ammoniakalischen Dämpfen begleitet. Diese öligen Producte werden um so dicker und zäher je höher die Temperatur steigt und erstarren schliesslich zu krystallinischen Massen. Wenn man nicht mit zu grossen Quantitäten arbeitet, bleibt in der Retorte eine verhältnissmässig unbedeutende Menge einer leichten und porösen kohligen Masse zurück.

Das ölige Product enthält mehrere verschiedene Basen. Die von niedrigerem Siedepunkte bestehen fast nur aus Anilin und Toluidin. Der grösste Theil des bei höherer Temperatur übergehenden Productes besteht aus einer festen Base, die sich besonders durch die Leichtigkeit mit der sie in grossen leicht zu reinigenden Krystallen erhalten wird, auszeichnet. Durch rasches Waschen der verfilzten Krystallmasse mit kaltem Alkohol befreit man sie von einer braunen Mutterlauge, die noch andere Verbindungen enthält. Man hat dann nur aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, um die neue Base im Zustande absoluter Reinheit zu erhalten. Dieser neue Körper zeigt in seinen Reactionen eine grosse Analogie mit dem Diphenylamin; wie dieses verbindet er sich mit Säuren zu wenig beständigen Verbindungen, die in Berührung mit Wasser durch Temperaturerhöhung und selbst manchmal schon im luftleeren Raum sich in ihre näheren Bestandtheile zersetzen. Durch Uebergiessen mit Salpetersäure nehmen sie eine grünlich blaue Färbung an, die so sehr der unter ähnlichen Umständen mit Diphenylamin entstehenden gleicht, dass man sicher diese beiden Substanzen verwechseln würde, wenn man nur dieser einen Reaction Rechnung trüge. Jedoch unterscheiden sich diese 2 Basen wesentlich durch ihre Löslichkeit, durch ihren Sied- und Schmelzpunkt und überdiess durch ihre Zusammensetzung. Die neue Base ist viel weniger in Alkohol löslich, als das Diphenylamin, sie schmilzt erst bei 87°, während der Schmelzpunkt des

Diphenylamins bei 45° liegt. Letzteres siedet bei 310° (corr.), während die neue Base bei 334°,5 (corr.) siedet und unzersetzt destillirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel: $C_{13}H_{13}N$.

Das Chlorhydrat, welches man durch Zufügen von concentrirter Salzsäure zu der alkoholischen Lösung der neuen Base in Flittern erhält, entspricht, über Kalkhydrat getrocknet, der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}N,HCl$.

Die Zusammensetzung, die Art der Bildung und die Reactionen charakterisiren die neue Verbindung als ein secundäres gemischtes Monamin der Phenyl- und Toluylreihe, d. h. $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$ Phenyltoluylamin.

Die gleichzeitige Gegenwart der beiden Radicale Phenyl und Toluyl in der neuen Base machen besonders die Untersuchung ihres Verhaltens gegen wasserstoffentziehende Agentien, interessant. Auch war es einer meiner ersten Versuche nachdem ich die Constitution erkannt hatte, es mit Sublimat (Quecksilberchlorid) zu schmelzen. Beide Verbindungen vereinigen sich zu einer dunkeln Masse, die sich in Alkohol mit prachtvoll bläulich violetter Farbe auflöst. Das so dargestellte Product zeigt im allgemeinen den Charakter der von dem Rosanilin derivirenden Farbstoffe. Die eigenthümlichen Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen machten es schwer eine zum vollständigen Studium dieser Körper hinreichende Menge derselben rein darzustellen, aber es ergiebt sich schon aus seiner Darstellungsweise, wie aus Schlüssen nach Analogie dass es sehr wahrscheinlich Toluyldiphenylrosanilin ist: $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(C_6H_5)_2\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N_3,H_2O$

Ich erwähne noch flüchtig die folgenden Reactionen, welche ich mit dem Phenytoluylamin erhalten habe.

Bei erhöhter Temperatur wirken Benzoylchlorür und Phenyltoluylamin heftig auf einander.

Die entstehende Verbindung bleibt lange Zeit flüssig, doch wird sie bei geeigneter Behandlung mit Wasser, Alkalien und Al-

kohol schliesslich fest und bildet aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, gut ausgebildete Krystalle, welche leichter löslich sind als die entsprechende zweifach phenylirte Verbindung.

Die Formel für diese Krystalle ist:

$$C_{20}H_{17}NO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$$

Die Leichtigkeit mit der dieser neue Körper in ein Nitrosubstitutionsproduct übergeht, ist bemerkenswerth.

Die Krystalle werden sofort flüssig, wenn sie mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in Berührung gebracht werden.

Wasser schlägt aus der Lösung eine zweifach nirtrirte gelbe krystallinische Verbindung nieder, von der Formel:

$$C_{20}H_{15}N_3O_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$$

welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt, sich in Form röthlich gelber Nadeln abscheidet.

Die entsprechende zweifach phenylirte Verbindung bildet bei gleicher Behandlung, nur ein einfach-nitrirtes Substitutionsproduct.

Unter dem Einfluss kalter rauchenden Salpetersäure, welche die Diphenylverbindung in das Dinitrosubstitutionsproduct verwandelt, geht das Phenyltoluylbenzoylamin in ein Nitrosubstitutionsproduct über, welches nach einer approximativen Analyse 5 Atome $NO_2$ enthält.

Das Dinitrophenyltoluylbenzoylamin löst sich in alkoholischer Natronlösung mit rother carminähnlicher nicht sehr intensiver Farbe. Durch Erhitzen verliert die Verbindung ihr Atom Benzoyl. Die nun sich abscheidenden Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen sind, haben die Formel:

$$C_{13}H_{11}N_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das Dinitrophenyltoluylbenzoylamin geht unter Einfluss reducirender Körper in schöne weisse Nadeln einer neuen Base über, auf welche ich zurückkommen werde, sobald ich mir eine beträchtlichere Menge Phenyltoluylamin verschafft habe.

Es dürfte überflüssig sein zu bemerken, dass es unnöthig ist das Toluidinblau zum Zweck der Darstellung des Phenyltoluylamins rein darzustellen.

Es genügt das gewöhnliche krystallisirte getrocknete essigsaure Rosanilinsalz im doppelten Gewicht Toluidin aufzulösen, das Gemisch in einem langhalsigen Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr mehrere Stunden lang zu kochen und endlich die blau gewordene Masse auf freiem Feuer zu destilliren.

Das Destillat wird mit Salzsäure und Wasser behandelt; Anilin, Toluidin und die übrigen das Phenyltoluylamin begleitenden basischen Körper bleiben als Chlorwasserstoffverbindungen in Lösung; die sich abscheidende ölförmige Schicht wird gewöhnlich fest und kann leicht durch wiederholte Destillation gereinigt werden.

Die so erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt, auf ganz ähnliche Weise kann man zur Darstellung des Diphenylamins verfahren.

Wenn ich vielleicht dem Diphenylamin und dem Phenyltoluylamin mehr Aufmerksamkeit geschenkt habe als sie auf den ersten Blick zu verdienen scheinen, so rührt dies daher, dass ich hoffte bei ihrem Studium neue Anhaltspunkte für die Geschichte der merkwürdigen Farbstoffe aufzufinden, von welchen diese Basen deriviren. Die Constiution dieser Farbstoffe, sowie die Art ihrer Bildung sind noch immer in Dunkel gehüllt.

Die Theorie ist, wie dies häufig vorkommt, von der Praxis überholt worden.

Die Hoffnung, welche ich in einer meiner früheren Mittheilungen auszusprechen gewagt hatte, die wahre Natur dieser färbenden Stoffe durch die Reactionen erkennen zu können, welche sie gewissen Agentien gegenüber zeigen würden, hat sich nur theilweise erfüllt. Noch ist es nicht geglückt in genügender Weise weder die atomistische Constitution dieser Verbindungen, noch die Art ihrer Bildung festzustellen; daher wäre es beinahe müssig, auf diese Fragen zurückzukommen, ehe man im Stande ist ihre definitive Lösung zu geben, wenn die Veröffentlichung augenscheinlich irriger Angaben von Herrn Hugo Schiff über die Bildung des

Rosanilins, nicht vielleicht zur Folge haben könnte die Chemiker von Untersuchungen in dieser Richtung abzuhalten.

Nach Herrn Schiff entsteht das Anilinroth aus Anilin bei Einwirkung von Zinnchlorid, nach folgender Gleichung [1])

$$20\ C_6H_7N + 10\ SnCl_2 = 3(C_{20}H_{19}N_3,HCl) + 6(C_6H_7N,HCl) + H_4NCl + 10\ SnCl + 4(C_6H_7N)$$

Die Bildungsgleichung bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd [2]) wäre:

$$20\ C_6H_7N + 20\ HgNO_3 = 3(C_{20}H_{19}N_3,HNO_3) + 6(C_6H_7N,HNO_3) + H_4NNO_3 + 10\ Hg_2NO_3 + 4\ C_6H_7N.$$

Bei Anwendung der salpetersauren Salze erfolgt die Umsetzung schon bei 80° und ist nach Schiff, so elegant, dass es ihm möglich war quantitative Experimente zu machen. „Bis auf einige hundertel etwa, sagt er, haben wir die von der Theorie verlangten Mengen erhalten.“

Die Gleichungen Schiffs empfehlen sich in Wirklichkeit weder durch ihre Einfachheit, noch durch ihre Eleganz und sind übrigens gänzlich unzulässig, indem sie durchaus keine Rechenschaft von dem geben, was wirklich bei diesen Reactionen vorgeht

Ich habe vor einiger Zeit nachgewiesen, dass die Erzeugung des Rosanilins die gleichzeitige Gegenwart des Anilins und des Toluidins erfordert.

Reines Anilin ebenso wohl als reines Toluidin sind einzeln unfähig die Entstehung des Rosanilin zu veranlassen. Diese wichtige Thatsache wurde von Neuem bestätigt und in jüngster Zeit durch zahlreiche sowohl mit grossen als mit kleinen Proben angestellte Versuche ausser Zweifel gesetzt.

In den Gleichungen Schiffs figurirt das Ammoniak als eines der Producte der Reaction.

Es ist bekannt, dass es Herr Professor Bolley war, welcher zuerst auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen in dem Rohproduct der Reactionen der verschiedenen Substanzen, welche man auf das Anilin einwirken lässt, aufmerksam machte. Jedoch ist

1) Schiff Compt. rend LVI, 271.

2) Schiff Compt. rend. LVI, 54 .

das Ammoniak, welches in der That wie ich es selbst constatiren konnte nie fehlt, dennoch meiner Ansicht nach kein nothwendiger und unumgänglicher Begleiter des Anilinroths. Durch besondere in dieser Richtung angestellte Versuche, welche mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurden, konnte ich constatiren, dass man bei geeigneter Behandlungsweise und namentlich bei niederer Temperatur durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf ein Gemenge von Anilin und Toluidin, sehr beträchtliche Mengen von Rosanilin erhält und dabei nur kaum nachweisbare Spuren von Ammoniak entstehen.

Die Gegenwart des Ammoniaks rührt von einer anderen Phase der Reaction her und hängt mit der gleichzeitigen Bildung des Anilinblaus zusammen.

Wollte man durch Formeln die Beziehungen des Rosanilins zu den Körpern ausdrücken, aus welchen es entsteht, so würde sich die Gleichung: $C_6H_7N + 2C_7H_9N = C_{20}H_{19}N_3 + 6H$ so ziemlich der Wahrheit nähern.

Der Wasserstoff würde in Form von $H_2O$, Wasser, oder als Chlor-, Brom- oder als Jodwasserstoffsäure austreten.

Aber auch diese Gleichung wirft kein Licht auf den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction und die Lösung dieses chemischen Räthsels wird erst gefunden werden, wenn es geglückt ist das Rosanilin in die Atomgruppen zu spalten, welche es zusammensetzen.

In dieser Richtung hat man bis auf den heutigen Tag noch keine Fortschritte gemacht.

Es geht jedoch aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblaus sowie der des Anilinvioletts durch Einführung der Alkoholradicale in das Rosanilin hervor, dass das Molekül des letzteren noch drei Atome typischen Wasserstoff enthält und demzufolge der Atomcomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werth von 6 Atomen H in dem Triamin: Rosanilin wirkt.

Ueber die Art, in welcher die Atome des Kohlenstoff und des Wasserstoff sich zu einfacheren Radicalen im Gebäude des Atomcomplexes $C_{20}H_{16}$ gruppirt befinden, kann man augenblicklich nur Hypothesen wagen. Vielleicht enthält diese complexe Gruppe die

zweiwerthigen Radicale Phenylen $C_6H_4$ und Toluylen $C_7H_6$ durch Einwirkung wasserstoffentziehender Substanzen aus den Radicalen Phenyl $C_6H_5$ und Toluyl $C_7H_7$ entstanden?

$$\text{Also} \qquad (C_{20}H_{16})^{VI} = \left\{\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ (C_7H_6)'' \\ (C_7H_6)''\end{matrix}\right\}$$

Anilinroth

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ 2(C_7H_6)'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3,H_2O.$$

Anilinblau

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ 2(C_7H_6)'' \\ 3(C_6H_5)\end{matrix}\right\} N_3,H_2O.$$

Anilinovilett

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)'' \\ 2(C_7H_6)'' \\ 3(C_2H_5)\end{matrix}\right\} N_3,H_2O.$$

Jedoch darf man nicht aus den Augen verlieren, dass dies eine blose Hypothese ist und dass die elementaren Atome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auf viele verschiedene Arten geordnet sein können.

Eine von meinem Freunde Herrn Hugo Müller gemachte Beobachtung welche er mir jüngst mitgetheilt hat, wird vielleicht ein neues Licht auf die Natur dieser Körper werfen. Müller fand dass das Rosanilin und seine Derivate momentan durch Einwirkung von Cyankalium entfärbt werden, und so die Bildung einer Reihe wohl krysallisirter und gänzlich ungefärbter Basen veranlasst wird. Die Zusammensetzung dieser Producte — die wahrscheinlich den von Fritzsche erhaltenen cyanwasserstoffsauren Derivaten des Harmalins analog sind, ist noch nicht durch die Analyse festgestellt.

---

## Dr. *Adolph Baeyer.* Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure.

Alle organischen Säuren, die nur CHO enhalten, lassen sich von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffs in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende complicirtere Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe COHO, die wir Carboxyl nennen wollen, und in einen Rest. Die Basicität der Säure hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, die zuerst von Kekulé, wenn auch in etwas anderer Form, ausgesprochen ist.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergrössert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenen Substanz d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehrere Säuremoleküle zu einem neuen Molekül. In die erste Klasse gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf directem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimmtsäure aus Benzoesäure und Chloraceten, in die dritte die von Löwig beobachtete Reduction des Oxaläthers. Diese letztere Reaction, wobei sich aus der Oxalsäure Desoxalsäure bildet, ist von besonderem Interesse, weil sie direct von einer einfachen zu einer sehr complicirten Säure führt. Indessen ist der von Löwig beobachtete Fall so verwickelt, dass er nicht wohl zu einer Verallgemeinerung geeignet ist, und ich habe mich daher bemüht eine ähnliche Reaction unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen.

Man kennt übrigens schon lange einen Vorgang, der in dieselbe Gruppe von Erscheinungen gehört, nämlich die freiwillige Verdreifachung von Brenztraubensäure. Diese Säure enthält als Rest einen Aldehyd, welcher sich von selbst wie der gewöhnliche Aldehyd verdreifacht und das dazu gehörige Carboxyl mit in die neue Verbindung hinübernimmt, so dass eine dreibasische Säure gebildet wird. Benutzt man diesen Fingerzeig, so ist zur Bildung einer complicirten Säure aus einer einfachen nur nöthig, dass man den Rest der letzteren in einen labilen Zustand versetzt, der ihn geeignet macht ähnlich wie der Aldehyd zu dritt sich aneinander zu lagern.

Die Essigsäure, von welcher ich ausgegangen bin, ist eine Verbindung von Methyl mit Carboxyl. Handelt es sich nun darum diese Säure zu einer ähnlichen Condensation wie die der Brenztraubensäure zu veranlassen, so muss das Methyl in einen labilen Zustand versetzt werden. Und da bietet sich als einfachstes Mittel die Methode dar, welche man zur Darstellung der Alkoholradicale benutzt, nämlich Einführung von Brom und nachherige Wegnahme desselben durch Natrium. Ich liess daher dieses Metall auf den Aether der Bromessigsäure einwirken und erhielt in der

That einen Aether, der sich von einer verdreifachten Essigsäure ableitet, indem 3 Atom Brom und 1 Atom Wasserstoff austreten:

$$\begin{matrix} 3C_2H_2BrO \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix} C_6H_5O_3 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\Big\}O_3 + 3Br + H.$$

Bromessigäther. Aceconitäther.

Lässt man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so erhält man eine schmierige braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt. Im Vacuum destillirt giebt dieselbe einen Aether, der unter gewöhnlichem Druck nicht destillirt werden kann, im leeren Raum dagegen etwas über 200° ohne Zersetzung übergeht. Dieser Aether besitzt sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch fast dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Aetherarten zweier neuen Säuren der Aceconitsäure und der Citracetsäure. Man kann dieselben nicht trennen, sondern muss zu diesem Zwecke die Barytsalze darstellen. Der rohe Aether löst sich leicht in Barytwasser, und giebt beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz, den aceconitsauren Baryt, und ein leichtlösliches, den citracetsauren Baryt. Die Aceconitsäure zeigt in ihren Salzen die Zusammensetzung $C_6H_8O_6$ und ist eine dreibasische Säure. Mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sie einen weissen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen körnigen, und zeigt mit Kalkwasser erhitzt dieselbe Erscheinung wie die Citronensäure, indem sich die Lösung beim Erwärmen trübt und beim Erkalten wieder klärt. Die freie Aceconitsäure krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure, aber leichter wie diese, und ist ebenfalls in Aether leicht löslich. Beim Erhitzen schmitzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und giebt im Röhrchen erwärmt kein krystallisirendes Sublimat wie das von Dessaignes beobachtete Reductionsproduct der Aconitsäure.

Die Citracetsäure scheint nicht zu krystallisiren und bietet der Untersuchung einige Schwierigkeiten dar, so dass die Formel noch nicht mit Bestimmtheit hat festgesellt werden können. Indessen kann dieselbe von der der Aceconitsäure wohl nicht viel abweichen, da die gemischten Aether fast genau die Zusammensung des Aceconitäthers zeigten. Sie ist eine dreibasische Säure,

indessen scheint das dritte Metall nur schwach gebunden zu sein, da das dreibasische Barytsalz stark alkalisch reagirt. Die Silber- und Bleisalze sind amorphe Niederschläge, welche sich in Wasser lösen; ersteres schwärzt sich sehr schnell am Lichte.

Die Formel der Aceconitsäure kann folgendermassen geschrieben werden: $\left.\begin{matrix} C_3H_6 \,.\, C_3O_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, indessen muss man dabei berücksichtigen, dass, der Entstehung nach, der Kohlenwasserstoff $C_3H_5$ der Grund des Zusammenhanges der drei Kohlenoxyde ist. Ferner ergiebt sich aus der Bildung dieser Säure, dass die Kohlenoxyde mit dem Reste in derselben Weise verbunden sind, wie diess in der Essigsäure der Fall ist. Da nun zum vollständigen Verständniss einer mehrbasichen Säure es nur erforderlich ist, die Natur des Restes und die Art und Weise zu kennen, wie die Carboxyle mit demselben verbunden sind, so bleibt bei der Aceconitsäure nur die Natur des Kohlenwasserstoffs $C_3H_5$ aufzuklären. Wenn derselbe mit dem Allyl identisch ist, so dürfte die Aceconitsäure mit der Carballylsäure übereinstimmen, welche Simpson aus dem Allyltricyanid erhalten, aber noch nicht näher beschrieben hat. Die Beziehungen der besprochenen Säuren zu der Citronensäuregruppe bleiben noch aufzuklären.

---

*Theodor Deichsel.* **Ueber die Mesoxalsäure.**

Die Mesoxalsäure, deren Harnstoffverbindung das Alloxan ist wurde von Liebig und Wöhler entdeckt, aber nur unvollkommen beschrieben. Seitdem haben nur Svanberg und Kolmodin in den Verhandlungen der schwedischen Akademie einige Angaben über diese Säure gemacht, die aber unrichtig sind. Andere Chemiker haben sogar die Existenz derselben bezweifelt wahrscheinlich wegen der schwierigen Darstellung, welche aber immer nach der Liebig- und Wöhler'schen Methode sicher von Statten geht, wenn man nur einige Vorsichtsmassregeln beobachtet.

Die aus dem Blei- oder dem Barytsalz gewonnene Säure krystallisirt aus der syrupdicken Lösung im Exsiccator in deutlich

ausgebildeten prismatischen Krystallen, die an der Luft ausserordentlich schnell zerfliessen. Die Säure besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung: $C_3H_4O_6$ und schmilzt bei 115° unter theilweiser Zersetzung. Die concentrirte Lösung zersetzt sich aber schon bei 70°—80°. Die Krystalle sind in Alkohol löslich, nicht in Aether.

Die Mesoxalsäure ist eine starke zweibasische Säure und bildet vorzugsweise Salze mit zwei Metall. Die Salze enthalten wie die freie Säure ein Molekül Wasser mehr, wie die Formel $\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ verlangt mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, ein Verhalten, welches auch die Glyoxalsäure zeigt.

Der mesoxalsaure Baryt krystallisirt in deutlich ausgebildeten Krystallen und zeigt bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_3Ba_2O_5$ + 3 aq.

Das mesoxalsaure Natron $C_3Na_2O_5$ + 2 aq. bildet feine Blättchen.

Basisches mesoxalsaures Blei $C_2Pb_2O_5$ + 2 PbHO bildet sich auch bei Anwendung freier Mesoxalsäure als amorpher Niederschlag, der sich zu einem körnigen Pulver zusammensetzt.

Das mesoxalsaure Silber $C_3Ag_2O_5$ + 2 aq, bildet schwerlösliche Nadeln.

Das mesoxalsaure Ammoniak $C_3(HN_4)_2O_5$ ist das einzige wasserfreie Salz und krystallisirt körnig. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft roth ähnlich wie Murexid, und es verdankt daher dieser Körper seine Färbung wahrscheinlich einem Amide der Mesoxalsäure.

Der Aether der Mesoxalsäure entsteht durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl, welches zweckmässig mit dem doppelten Volum Aether vermischt wird. Es ist ein nicht ohne Zersetzung flüchtiges, dickflüssiges Oel, welches sich mit Wasser sogleich in Mesoxalsäure und Alkohol spaltet. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Formel $C_3(C_2H_5)_2O_5$ + $H_2O$ führen, vielleicht gehört das Wasser, welches allen Salzen mit Ausnahme des Ammoniaksalzes hartnäckig anhängt, zur Constitution der Säure.

Eine verdünnte Lösung von Mesoxalsäure wird durch 24stündiges Behandeln mit Natriumamalgam in Tartronsäure übergeführt, welche mit der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen übereinstimmt:

$$\underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3H_4O_6} - O = \underset{\text{Tartronsäure.}}{C_3H_4O_5}$$

Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure erhält man mit salpetersaurem Silber einen amorphen Niederschlag, der sich bald in körnige Krystalle verwandelt und in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Derselbe ist tartronsaures Silber $C_3H_2Ag_2O_5$, er verpufft beim Erhitzen ziemlich stark.

Wenn die Mesoxalsäure wirklich die Formel $C_3H_4O_6$ besitzt, so kann man sie als Dioxymalonsäure betrachten:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Tartronsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3H(HO)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Mesoxalsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3(HO)_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

und müsste dann die Bildung des wasserärmeren Ammoniaksalzes und des Aloxans durch einen ähnlichen Wasseraustritt wie bei der Entstehung der Fumarsäure aus Aepfelsäure erklären.

$$\left.\begin{matrix}C_3(HO)_2O_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2 - H_2O = \left.\begin{matrix}C_3O_3\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Jedenfalls ist dieses Verhalten auch für das Studium der Glyoxalsäure interessant, da man diese Säure auch als Dioxyessigsäure betrachten kann.

$$\underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{Glycolsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2(HO)O\\H\end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{Glyoxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H(HO)_2O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Die aus Alloxan dargestellte Mesoxalsäure ist identisch mit der von Baeyer durch Oxydation der Amidomalonsäure erhaltenen. Da die Mesoxalsäure durch Reduction Tartronsäure giebt, so ist jetzt auch experimentell nachgewiesen, dass die Dialursäure die Harnstoffverbindung derselben ist, und somit sind sämmtliche Säuren aus der Harnsäure dargestellt, deren Harnstoffverbindungen die Glieder der Alloxangruppe bilden.

---

*Burg:* **Ueber die Oelsäure.**

Ueber das Verhalten der Oelsäure zu Chlor und Brom existiren nur sehr oberflächliche Angaben, die mich veranlassten die Einwirkung von Brom auf diese Säure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Tröpfelt man Brom zu reiner krystallisirten Oelsäure, so entweicht unter Erwärmung viel Bromwasserstoff, und es bildet sich eine bromhaltige Säure, welche merkwürdiger Weise die Zusammensetzung $C_{36}H_{65}Br_3O_4$ betitzt, also durch Verdoppelung des Oelsäuremoleküls unter Eintritt von 3 Br entstanden ist. Die Bromölsäure ist eine dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die sich in Alkohol und Aether löst und bei 170° zersetzt. Sie ist eine einbasische Säure, und giebt Salze, die nicht krystallisiren und schmierig sind. Der bromölsaure Baryt ist eine zähe gummiartige Masse, die in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar ist.

Die Einwirkung des Broms auf die Elaidinsäure ist ganz verschieden, es findet dabei keine Bromwasserstoff-Entwicklung statt und es bildet sich ein einfaches Additionsproduct. Die Bromelaidinsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei + 27° schmilzt und in Alkohol und Aether löslich ist. Sie ist einbasisch, das Barytsalz gleicht dem bromölsauren Baryt, trocknet aber zuletzt zu einer zerreiblichen Masse ein. Natriumamalgam nimmt das Brom weg und giebt wieder die ursprüngliche Elaidinsäure von 45° Schmelzpunkt.

Oxyölsaure $C_{18}H_{34}O_3$ entsteht beim Kochen der Bromölsäure mit Wasser und Silberoxydhydrat, und ist eine sehr dicke Flüssigkeit von ranzigem Geruch, die nach langem Stehen fest wird. Sie ist einbasisch, das Barytsalz ist eine zähe zerfliessliche Masse.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass nicht die Oelsäure in die Reihe der Angelikasäure gehört, welche sich, wie Jaffé gezeigt hat, direct mit Brom verbindet, sondern vielmehr die Elaidinsäure. Diese Säure stimmt auch in ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam mit der Angelikasäure überein, indem dieses Reagens aus den Bromverbindungen das Brom wegnimmt, ohne

dafür Wasserstoff eintreten zu lassen. Die Elaidinsäure bildet sich übrigens nur aus reiner Oelsäure. Behandelt man an der Luft veränderte mit salpetriger Säure, so bekommt man nicht Blätter sondern Warzen, welche sich auch mit Brom verschieden verhalten und ein Gemenge von Bromölsäure und Bromelaidinsäure zu liefern scheinen. Vielleicht ist die warzige Elaidinsäure eine Verbindung von Oelsäure mit der blättrigen.

Ueber die Natur der Oelsäure schwebt noch ein Dunkel, indessen spricht die leichte Zersetzbarkeit und die Fähigkeit derselben sich zu condensiren und mannigfaltige Umwandlungsproducte zu geben dafür, dass sie ein aldehydartiger Körper ist. Vielleicht steht sie zur Elaidinsäure in derselben Beziehung wie der Aldehyd von Church zur Essigsäure.

---

## *Jaffé*. Ueber die Bromangelikasäure.

Die Angelikasäure addirt sich direct zu Brom und giebt eine krystallisirende Verbindung die Bromangelikasäure $C_5H_8Br_2O_2$. Zur Reinigung derselben stellt man das Kalisalz dar und fällt dasselbe durch überschüssige Kalilauge, in der es unlöslich ist. Aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes fällt dann Salzsäure die Bromangelikasäure als schnell krystallisirendes Oel, welches in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Säure schmilzt bei 76° unter Zersetzung.

Die Bromangelikasäure ist einbasisch und giebt mit den Alkalien und Erden leicht lösliche krystallisirbare Salze, mit den meisten schweren Metallen unlösliche Verbindungen. Die Salze sind unbeständiger als die Säure selbst. Das Baryt- und das Silbersalz zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Bromangelikasäure giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam sehr leicht das Brom ab und liefert wieder Angelikasäure, ein Verhalten, das ganz von dem der Fumarsäure und der Citraconsäure abweicht, und beweist, dass die Neigung der Angelikasäure sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu verbinden eine sehr ge-

ringe ist. Es scheint übrigens dieses Verhalten für die ganze Angelikagruppe charakteristisch zu sein, da Burg bei der so weit abstehenden Elaidinsäure dasselbe beobachtet hat.

Erwärmt man bromangelikasaures Kali mit wenig Wasser, so destillirt unter Entwicklung von Kohlensäure ein Oel über, welches bei der Rectification zum grössten Theil zwischen 80° und 90° übergeht und gebromtes Butylen oder diesem isomer zu sein scheint. Die Zersetzung würde dann folgendermassen vor sich gehen:
$C_4H_7Br_2 . \left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}O = C_4H_7Br + KBr + CO_2$, und ein Mittel an die Hand geben durch das Studium des $C_4H_7Br$ die Natur der Angelikasäure aufzuklären.

Diese Untersuchungen sind in dem, von Herrn Dr. A. Baeyer geleiteten Laboratorium des k. Gewerbe-Instituts hierselbst ausgeführt [1]).

## Darstellung von Natriumamalgam.

Von Dr. med. *F. Mühlhäuser* in Speier.

(Eingesandt am 1. December 1864.)

Man erhitzt die bestimmte Menge Natrium in einer tiefen Schale unter Steinöl bis auf 90° C. und lässt dann das Quecksilber in einem feinen Strahl und nach und nach hinzutreten, wobei jedesmal ein leichtes Zischen, wohl auch ein Entflammen des Steinöls eintritt. Dabei schwillt das Natrium bedeutend auf und bildet zuletzt eine feste Masse, die man unter dem Steinöl erkalten lässt. So erhält man ohne Verlust ein reines Product von der gewünschten Zusammensetzung.

1) Als Separatabdruck aus den Berliner Akademieber. mitgetheilt.

## Zweite vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Natrium-amalgam auf die Homologen des Nitrotoluols.

Von *A. Werigo*.

(Eingesandt am 1. Dec. 1864.)

Vor einiger Zeit kündigte ich in dieser Zeitschrift [1]) die Existenz einer aus Nitrotoluol durch die Einwirkung von Natriumamalgam entstehenden, in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung an, welche ihren Eigenschaften nach dem Azobenzid homolog sei. Ich war durch eine, auf Veranlassung von Herrn Professor Strecker ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol, bei welcher ich Azobenzid und Benzidin erhalten hatte, auf meinen Gegenstand geführt worden. Die betreffende, in Tübingen ausgeführte Arbeit war, nachdem ich bereits im Decmber 1863 eine Mittheilung an das kaiserl. russische Unterrichtsministerium eingesandt hatte, schon vor März dieses Jahres vollendet und wird demnächst, wie mich Herr Professor Strecker wissen liess, zur Veröffentlichung kommen. Von Alexeyeff [2]) seither angestellte Versuche derselben Art, ergaben ihm einige der Resultate, zu denen auch ich gelangt bin. Um mir nun jedenfalls das Recht zum Studium der Homologen des Nitrobenzols zu wahren, trat ich mit der oben erwähnten Mittheilung hervor, wozu ich um so mehr berechtigt war, als Alexeyeff die Untersuchung der Homologen des Nitrobenzols nicht beansprucht.

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift [3]) findet sich nun eine denselben Gegenstand betreffende, vom 14. August datirte (meine erste Mittheilung ging am 5. August bei der verehrlichen Redaction ein), auffallender Weise aber erst am 19. October eingesandte Mittheilung von Jaworsky. Ich hatte keine Kenntniss davon, dass in Göttingen die aus dem Laboratorium in Tübingen hervorgegangene Reaction in dieser Richtung weiter studirt wurde, und

1) Dieser Jahrgang pag. 482.
2) Dieser Jahrgang pag. 348.
3) ibid pag. 640.

glaube daher zur Fortsetzung meiner Studien und zur Behauptung der Priorität berechtigt zu sein. Um den Beweis zu liefern, dass ich seither weiter gearbeitet und bis zur Zeit der Einsendung der Jaworsky'schen Arbeit neue Resultate gewonnen habe, musste ich mich entschliessen, schon jetzt dieselben zu veröffentlichen, indem ich mir jedoch eine ausführlichere Abhandlung vorbehalte.

Ich habe zunächst seither das rothe nadelförmig krystallisirende Reductionsproduct des Nitrotoluols analysirt und in der That gefunden, dass es dem Azobenzid homolog und Azotoluid ist:

0,1202 grm. gaben bei der Verbrennung 0,0685 grm. Wasser und 0,3520 grm. Kohlensäure.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{14}$ | 80,00 | 79,87 |
| $H_{14}$ | 6,67 | 6,33 |
| $N_2$ | 13,33 | — — |

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 137°. Zu ihrer Darstellung wurde reines Nitrotoluol in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Essigsäure mit Natriumamalgam behandelt, die vom Quecksilber abgegossene rothe Lösung durch Abdestilliren des Alkohols eingetrocknet und dem möglichst trockenen Rückstände die neue Verbindung durch wasserfreien Aether entzogen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt schoss Azotoluid in mehr als zolllangen morgenrothen Nadeln aus.

Das Azotoluid verhält sich gegen Wasserstoff und Brom ganz so, wie ich es vom Azobenzid angegeben habe. Mit letzterem erwärmt es sich beträchtlich ohne eine Spur Bromwasserstoff zu bilden. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses hinterbleibt eine röthlich gefärbte Masse, das Bromadditionsproduct, welche sich aus heisser alkokoholischen Lösung in Form sehr kleiner warzigen Krystallgruppen ausscheidet. Beim Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren dieselben und setzen sich in Gestalt irisirender Nadeln ab, ohne dass Bromwasserstoff gebildet würde. Obgleich ich diesen Körper noch nicht analysirt habe, so kann derselbe nach synthetischen Versuchen nichts anders sein als $C_{14}H_{14}N_2Br_2$.

Behandelt man die alkoholische Lösung des Azotoluids nach Essigsäurezusatz von Neuem mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, so entzieht Aether dem trockenen Verdunstungsrückstande

einen in glimmerähnlichen fast farblosen Blättchen krystallisirenden Körper, dem die Formel $C_{14}H_{16}N_2$ zukommt, der also dem Hydrazobenzid oder Benzidin entspricht:

1) 0,1247 grm. gaben 0,0868 grm. Wasser und 0,3637 grm. Kohlensäure

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{14}$ | 79,25 | 79,54 |
| $H_{16}$ | 7,55 | 7,73 |
| $N_2$ | 13,20 | — — |

Ganz auf dieselbe Weise wie zu Nitrotoluol verhält sich Natriumamalgam zu Nitrocymol, welches von aus Römisch- Kümmelöl dargestelltem Cymol herrührte. Der so gewonnene krystallinische Körper bildet dünne kirschrothe Tafeln von fast einem Zoll Durchmesser. Die Analyse bestätigte diese Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2$ des Azocymids:

0,1024 grm. gaben 0,0839 grm. Wasser und 0,3074 grm. Kohlensäure

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_{20}$ | 81,63 | 81,88 |
| $H_{26}$ | 8,85 | 9,10 |
| $N_2$ | 9,52 | — — |

Mit Brom giebt das Azocymid unter den oben angeführten Erscheinungen ein in platten Nadeln krystallisirendes Additionsproduct. Bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam entfärbt sich die Lösung ganz wie die des Azotoluids. Beim Stehen an der Luft indessen wird sie wieder roth. Der Schmelzpunkt des Azocymids liegt bei 86°. Diese auffallende Erscheinung vermag ich noch nicht zu erklären. Die Untersuchung des entsprechenden Abkömmlings des Cymols aus Steinkohlentheeröl, mit der ich beschäftigt bin, wird vermuthlich Aufschluss darüber geben.

Auch Nitroxylol und Nitrocumol liefern bei der Einwirkung von Natriumamalgam rothe krystallinische Körper, welche ich indessen noch nicht analysirt habe. Unzweifelhaft sind dieselben jedoch Azoxylid und Azocumid.

In nöchster Zeit werde ich diese Verbindungen analysiren und zu vergleichenden Studien ihrer Eigenschaften übergehen, sowie auch eine Reihe anderer Metamorphosen derselben untersuchen.

Universitätslaboratorium, Zürich den 26. November 1864.

*H. Bodenbender.* **Notiz über die Einwirkung des Mannits auf Kupferoxyd in alkalischer Lösung [1]).**

Allgemein wird angenommen, dass dem Mannit das Vermögen, Kupferoxyd zu reduciren, abgehe. Ein Beobachtung, welche vor einiger Zeit Professor Zwenger bei der Untersuchung der chinesischen Gelbbeeren machte, legte indessen die Vermuthung nahe, dass auch dem Mannit diese, die meisten Zuckerarten charakterisirende Eigenschaft, wenn auch in geringem Masse, zukomme, und wurde ich hierdurch zu der Untersuchung veranlasst, deren Resultate in dem Folgenden enthalten sind.

Behandelt man Mannit mit kalischer Kupferoxydlösung, so findet, selbst beim Kochen (und nach vorangegangener Behandlung des Mannits mit Schwefelsäure) nicht sogleich eine Reduction des Kupferoxydes statt, wie dies schon lange bekannt ist; diese tritt aber ein, wenn man die Mischung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, rascher, wenn man sie bei 40° bis 50° C. stehen lässt.

Drei Mannitsorten des Handels, sowie ein aus absolutem Alkohol krystallisirter, den Schmelzpunkt 162° C. zeigender und ein nach der Methode von Dessaignes aus Nitromannit regenerirter, zeigten dieses Verhalten, und kann mithin dasselbe nicht leicht in der Annahme einer Verunreinigung des Mannits mit einer anderen Zuckerart seine Erklärung finden.

I. 0,525 Grm. Mannit mit frisch bereiteter Fehling'schen Lösung einige Tage bei 40° bis 50° C. im Dampfbade behandelt, ausgeschiedenes Kupferoxydul rasch abfiltrirt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und mit Kali gefällt, lieferten nach dem Glühen des so erhaltenen Niederschlags 0,0935 Grm. Kupferoxyd = 17,82 Proc.

II. 2,8513 Grm. Mannit mit Fehling'scher Lösung drei Tage wie I behandelt lieferten 0,1821 Grm. Kupferoxyd = 6,38 Proc.

III. 3,7182 Grm. Mannit ebenso behandelt, lieferten 0,2290 Grm. Kupferoxyd = 6,15 Proc.

IV. 0,9886 Grm. Mannit ergaben nach vier Tagen 0,0527 Grm. Kupferoxyd = 5,33 Proc.

---

1) Als Abdruck aus der Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie XIV. 809 mitgetheilt.

V. 0,5080 Grm. Mannit nach zwei Tagen 0,0266 Grm Kupferoxyd = 5,23 Proc.

VI. 0,2453 Grm. Mannit nach zwei Tagen 0,0147 Grm. Kopferoxyd = 5,99 Proc.

VII. 0,3035 Grm. Mannit nach drei Tagen 0,0209 Grm. Kupferoxyd = 6,88 Proc.

VIII. 0,5623 Grm. Mannit = 0,0175 Grm. Kupferoxyd = 3,11 Proc.

Der zu Versuch VI. angewandte Mannit war aus absolutem Alkohol krystallisirt, der zu VII. war ein aus Nitromannit regenerirter. Alle Reactionen bis auf V. waren in verkorkten Glaskölbchen, V. war in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen worden.

Stets wurde die Fehling'sche Lösung für sich neben der mit Mannit versetzten derselben Temperatur und ebensolange ausgesetzt; nie trat jedoch eine Reduction des in derselben enthaltenen Kupferoxydes ein. Einige weitere Versuche ergaben theils mit den obigen übereinstimmende, theils mehr oder weniger in den quantitativen Verhältnissen abweichende Resultate.

Aus obigen Zahlen erhellt, dass die Wirkung des Mannits auf Kupferoxyd nicht in so constanten Verhältnissen, wie die des Traubenzuckrrs auf dieses Metalloxyd stattzufinden scheint. Wie dieses eigenthümliche Verhalten zu erklären, vermag ich nicht anzugeben; die Länge der gegenseitigen Einwirkung scheint nicht von bedeutendem Einflusse zu sein. Versucht man die aus den Versuchen II. bis incl. VII. sich ergebenden, ziemlich übereinstimmenden Resultate auf atomistische Verhälteisse zu beziehen, so findet man, dass 1 Gewichtstheil Mannit etwa 0,26 Gewichtstheile, oder: dass 7 Aeq. Mannit etwa 2 Aeq. Kupferoxyd (1 : 0,26 = 7 : 1,82) zu reduciren vermögen.

Die bei dieser Oxydation des Mannits entstandenen Producte wurden nicht studirt. Es würde nahe liegen anzunehmen, dass zuerst Wassersoffatome des Mannits oxydirt und so Traubenzucker oder die Mannitose von Gorup-Besanez entstände, und es würde das Auftreten der ersteren Zuckerart durch die interessante Entdeckung Linnemann!s (Scheibler und Stammer's Jahresbericht I. u. II. S. 194), dass Traubenzucker mit Wasserstoff im statu nascendi in Berührung, sich in Mannit zu verwandeln ver-

mag, eine gewisse Stütze finden [1]). Dem widerspricht aber die geringe Menge des erhaltenen Kupferoxyduls, da diese consequenter Weise den bei Traubenzucker stattfindenden Verhältnissen entsprechend sein müsste.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass, als ich auf Anrathen des Herrn Dr. Scheibler eine Mannitlösung (10 Grm. Mannit enthaltend) mit Kalkhydrat und Kupferoxyd sättigte, die blaue Flüssigkeit unter zeitweiligem Eintragen von Kalk und Kupferoxyd in einem verkorkten Kölbchen einer Temperatur von 60° bis 70° C. aussetzte, eine nicht enden wollende, träge vor sich schreitende Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul eintrat. Nach monatelanger Einwirkung war noch immer ein grosser Theil des Mannits unverändert geblieben. In dem Kupferoxydul und Kalk enthaltenden Rückstande fand sich eine organische Säure, die aus dem Mannit hervorgegangen sein musste, deren Menge aber zu gering zur Ermittelung ihrer Natur war. Später hoffe ich diesen Gegenstand weiter verfolgen zu können.

(Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Dr. Scheibler zu Stettin ausgeführt.)

---

1) Mannit in Traubenzucker zu verwandeln, versuchte ich auf verschiedene Art, so mit Wasserstoffhyperoxyd im statu nascendi (aus Baryumhyperoxyd und Salzsäure entwickelt) mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure, erhielt jedoch nie ein krystallisirtes Product, wohl aber eine die alkalische Kupferlösung energisch reducirende, amorphe, feuchte Substanz. Ganz dieselbe Beobachtung wurde in neuester Zeit von G. Hirzel (S. Zeitschrift Ver. Rübenzuckerind. XIV. S. 730) gemacht.

Der Mannit setzt der Einwirkung des so erzeugten Sauerstoffs grossen Widerstand entgegen; in Folge dessen sind die Mengen der entstehenden neuen Producte nur sehr geringe und hierdurch, sowie durch die Unmöglichkeit, sie im krystallisirten Zustande zu erhalten, ein genaues Studium derselben schwierig und unerquicklich. Es ist möglich, dass sich unter diesen die Mannitsäure und Mannitose von Gorup-Besanez, welche Körper dieser Chemiker bei Einwirkung von Platinmohr auf Mannit erhielt befinden.

## *E. J. Mills* Ueber einen Mangel in der Theorie der Sättigung (Atomigkeit.) [1].

Die Theorie der Atomigkeit, oder wie man correcter sagen müsste die Theorie der Sättigung kann nach dem Vorgang von Wurtz [2]) (Leçons de Philosophie chim. 221) als eine Entwicklung der Lehre von den multiplen Proportionen angesehen werden. Sie drückt das Ergebniss einer ausgedehnten Induction aus, dass für die Verbindung einer Substanz mit einer anderen eine bestimmte Grenze existirt und dass diese Grenze gradweise erreicht wird. Die Atomigkeit oder Sättigungsfähigkeit eines gegebenen Körpers ist ausgedrückt durch die Zahl der Gewichtseinheiten Wasserstoff, welche mit einem bestimmten Gewichte desselben Körpers verbunden werden kann.

So werden die durch die folgenden Formeln ausgedrückten Radicale:

$$C_2, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5$$

deren respective Gewichte gleich sind

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 24, | 25, | 26, | 27, | 28, | 29, |
| gesättigt durch | 6, | 5, | 4, | 3, | 2, | 1 |

Gewichtseinheiten Wasserstoff, so dass die vollkommene Sättigung eines jeden Radicals ausgedrückt wird durch die Formel

$$C_2H_6$$

Wiewohl es schwierig ist, immer Wasserstoffverbindungen zu erhalten, so lässt sich doch mit Hülfe anderer mit dem Wasserstoff äquivalenter Substanzen das Maass der Sättigung bestimmen. Diese Concession ist häufig für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen gemacht worden, indem man annimmt, dass 1 Aequivalent dieser Elemente in Bezug auf Sättigung genau in derselben Weise wirkt, wie ein Gew. Th. Wasserstoff. Gerade auf diesen Punkt möchte ich die Aufmerksamkeit lenken.

Die gegenseitige Sättigungsfähigkeit der Elemente muss nicht allein abhängen von ihrer Fähigkeit sich in äquivalenten Mengen

1) Uebersetzung eines vom Verf. eingesandten Separatabdrucks aus Philosophical Magazine für November 1864.

2) Vgl. auch, was ich in meiner Abhandlung diese Zeitschrift 1862. S. 18 und besonders S. 23 u. f. gesagt habe. E.

zu vertreten. sondern auch von deren *Affinität* für die zu sättigende Substanz. Denn man kann dem vicarirenden Element (z. B. Chlor für Wasserstoff) überhaupt nur dann die Kraft der Sättigung zuschreiben, wenn es zu der sättigenden Substanz Verwandtschaft besitzt und es kann auch nicht wohl, wie es manchmal geschieht, angenommen werden, dass die Affinität in ihrer Natur veränderlich ist. Ferner kann dieser Austausch der Function nur dann als gleich betrachtet werden, wenn die beiden Elemente genau gleiche Verwandtschaft für das dritte Element haben.

Nehmen wir beispielsweise an: ein Radical X′ sei mit Chlor, Brom und Jod verbunden, die beiden letzteren Verbindungen seien successiv schwächer. Das Maass der Sättigung von X′ wird die grösstmögliche Quantität eines dieser drei Elemente sein, welches die grösste Affinität zu X′ besitzt. Es ist also einleuchtend, dass X′Cl allein vollkommen gesättigt ist; X′Br und X′J werden einer gewissen Portion Sättigung entbehren, welche in dem ersten Fall mit x in dem letzteren Fall mit (x + y) ausgedrückt werden kann („*X′Br and X′J will be deficient by some portion of a saturability, a positive number, which may be termed x in the former and (x + y) in the latter case.*“) Jede dieser beiden Quantitäten müsste sich der Einheit nähern oder sie überschreiten, wenn X polyatomig wäre; und es ist kaum nöthig zu sagen, dass diese Bemerkungen anwendbar sind auf jegliche mit X verbundene Radicale, insofern dieselben austauschbar sind und nur dieselbe Aequivalenz besitzen. Eine solche Annahme von noch übriger Sättigungsfähigkeit scheint von bedeutendem Interesse zu sein. Gegründet auf das wohlbekannte Phänomen der Verschiedenheit in der Verwandtschaft, beruht sie auf einer Eigenschaft der Körper, welche noch keiner Messung unterworfen, aber immer als eine Thatsache betrachtet wurde. Die Idee von ungleicher Affinität beruht wesentlich auf Resultaten, welche von der Zersetzung der Körper abgeleitet sind, sie ist complementär mit der üblichen Lehre von der Sättigung, welche sich mehr auf synthetische Thatsachen gründet. In diesem Augenblick ist es besonders wünschenswerth, dass der Einfluss der Verknüpfung beider Fälle in die Betrachtung gezogen werde. Obgleich wir darauf vorbereitet sind

diese Verknüpfung anzuerkennen, so sind wir logisch gebunden auf die Wasserstoffverbindungen zurückzugehen und uns mit der Aussicht auf viele Inconvenienzen auf die Ankündigung eines Dogmas von nur partiellem Werth zu beschränken. Aber wenn wir dasselbe acceptiren, so sind wir im Stande die Bildung gewisser Verbindungen zu erklären, deren Existenz andernfalls ganz abnorm ist.

So wird das Chlorsilber gewöhnlich als eine vollkommen gesättigte Verbindung angesehen. Das Silber als ein- äquivalentiger Körper muss der gewöhnlichen Anschauung gemäss nach der Vereinigung mit einem Aequivalent Chlor unfähig sein eine Verbindung mit irgend einem Körper zu bilden. Dieses Chlorid enthält kein mehr- äquivalentiges Element und es besitzt nur noch die Kraft zu „accumuliren". Doch ist die längst bekannte Verbindung:

$$3AgCl + 2AgBr$$

ein vollkommen bestimmter, und nach seiner Löslichkeit in Lösungen von Salzsäure, Chlorkalium und Chlornatrium zu urtheilen verbindet sich Chlorsilber auch mit diesen Körpern. Die Zusammensetzung des Chlorbromsilbers mag ausgedrückt werden durch die allgemeine Formel:

$$mX'R' + nZ$$

wenn Z ein ganz unbestimmter Körper ist. Wir sehen, dass die noch übrig bleibende Sättigungsfähigkeit von 3 Molekülen von Chlorsilber diese in den Stand setzt sich noch mit 2 Mol. Bromsilber zu verbinden. Diese Betrachtung spricht dafür, dass das Chlorsilber die gesättigtere Verbindung ist. (*„This consideration is in favour of the chloride being the more saturated compound"*.)

Die folgenden Beispiele mögen noch hinzugefügt werden:

$$AgBr + HBr$$
$$AgJ + 2KJ$$
$$AgJ + KJ$$
$$KJ + J$$

und ebenso

$$AgCl + AgNO_3$$
$$AgJ + AgNO_3$$

deren Auftreten kaum der Biäquivalenz des Sauerstoffs zugeschrieben werden kann.

Ausserdem verbinden sich gewisse Chloride, welche gewöhnlich als vollkommen gesättigt betrachtet werden, mit Wasser, einer Substanz, in welcher der biäquivalentige Sauerstoff als vollständig gesättigt angesehen wird.

So haben wir die Verbindungen:

$$LiCl + nAq. \ (n = 1 \text{ oder } 2?)$$

$$NaCl + 2Aq.$$

Aber es giebt kein Hydrat von Chlorkalium. Die Bildung vieler Doppelsalze und directer Verbindungen mit Wasser scheinen mir nur auf den angegebenen Grund zurückgeführt werden zu können.

Affinitäten werden bei allen unseren Betrachtungen wenigstens stillschweigend in Rechnung gezogen, es ist für die Theorie der Sättigung unmöglich sich unabhängig davon zu machen. Der Mangel in der Theorie besteht darin, dass sie die Thatsache nicht berücksichtigt, dass die sich austauschenden Gewichte von gleichäquivalentiger Ordnung gewöhnlich nicht genau gleiche Affinitäten repräsentiren. Wir kommen daher zu dem folgenden Satz: Irgend welche zwei Radicale sind nicht gleich in ihrer sättigenden Kraft für ein drittes, es sei denn, dass sie gleich sind in Aequivalenz und in Affinität; und in den meisten Fällen der Verbindung bleibt noch ein Rückstand von Sättigungsfähigkeit, welcher der Affinität zuzuschreiben ist und die neue Verbindung befähigt, selbst noch in Verbindung einzugehen.

---

## *Lothar Meyer.* Ueber die Hoffmann'sche Reaction auf Tyrosin [1].

Nach einer Angabe von Reinhold Hoffmann [2], welche Staedeler bestätigt [3]) giebt Tyrosin, mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, einen

1) Als Seperatabdruck aus Ann. Chem. Pharm. eingesandt.

2) Annalen LXXXVII, 123.

3) Daselbst CVI, 65.

rothen flockigen Niederschlag, nach dessen Absetzen die Lösung farblos wird. Ich finde dagegen, dass Tyrosin, mit einer nach Staedler's Vorschrift aus reiner Salpetersäure und überschüssigem Quecksilberoxyd bereiteten Lösung jenes Salzes einen gelblich-weissen, voluminösen Niederschlag giebt, der auch durch andauerndes Kochen seine Farbe nicht ändert. Dieser Niederschlag wird aber sofort dunkel-kirschroth auf Zusatz einer ganz ausserordentlich geringen Menge rother rauchender Salpetersäure, oder einer verdünnten, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali. Es scheint mir danach nicht zweifelhaft, dass die Gegenwart einer kleinen Quantität salpetriger Säure eine nothwendige Bedingung ist für das Entstehen des Niederschlags, und dass die von den genannten Autoren angewandten Reagentien eine solche enthalten haben.

Die Reaction ist, wie schon Hoffmann angiebt, ausserordentlich empfindlich. Zur Hervorrufung derselben genügen unwägbare Spuren von Tyrosin. Nach meinen Versuchen verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Man löst die für Tyrosin gehaltene Substanz in nicht zu viel Wasser unter Erwärmen, und versetzt so lange mit der wie angegeben bereiteten Quecksilberlösung, als beim Kochen noch der gelblich-weisse Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss des Quecksilbersalzes wirkt nicht störend. Alsdann vermischt man wenige Tropfen rauchender Salpetersäure mit viel Wasser (etwa ein Reagensgläschen voll) und fügt von dieser Mischung tropfenweise zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, die man nach Zusatz jedes Tropfens von neuem aufkochen lässt. Sind einigermassen erheblische Quantitäten Tyrosin zugegen, so verwandelt sich der weissliche Niederschlag sofort in einen dunkelrothen, weniger voluminösen. Ist dagegen die Lösung sehr verdünnt, so färbt sich die vorher nur milchig getrübte Flüssigkeit blassroth, etwa wie verdünnter Himbeersaft, und erst nach einiger Zeit setzen sich dunkelrothe Flocken ab, während die Lösung farblos wird.

Hat man die Gegenwart störender Substanzen zu befürchten, so kann man, vor Zusatz der salpetrigen Säure, den weisslichen durch Kochen erhaltenen Niederschlag mit Wasser auskochen, da

er sich sehr gut absetzt, durch Decantiren auswaschen und noch feucht mit der verdünnten Lösung der salpetrigen Säure versetzen. Die einzig wesentliche Vorsichtsmassregel ist das Vermeiden jeglichen Ueberschusses der Säure. Der rothe Niederschlag ist in sehr geringen Mengen rauchender Salpetersäure ausserordentlich leicht löslich mit der Farbe des sauren chromsauren Kali's, die durch einen grösseren Ueberschuss der Säure zerstört wird. Der Niederschlag enthält, auch nach dem Auswaschen, nicht unerhebliche Mengen von Quecksilber.

---

## Ueber einige Reactionen des Monochloräthers.

Von *A. Bauer* [1]:

1. Der Monochloräther $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \,.\, Cl \\ C_2H_4 \,.\, Cl \end{matrix}\right\} O$ wird bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkohol und essigsaurem Kali nach folgender Gleichung zerlegt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = KCl + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_4 \,.\, C_2H_5O \\ C_2H_4 \,.\, Cl \end{matrix}\right\} O$$

Es entsteht somit neben Chlorkalium und Essigsäure ein neuer Körper, welcher als Aether zu betrachten ist, in welchem an die Stelle des einen Atomes Wasserstoff Chlor, an die Stelle eines anderen Wasserstoffatomes jedoch der Rest: $C_2H_5O$ das Oxaethyl getreten ist. Dieser Körper stellt eine angenehm riechende und bei 155° C. siedende Flüssigkeit dar, welche übrigens vor kurzem von Lieben unter den Producten der Einwirkung des Natriumalkoholates auf Monochloräther aufgefunden wurde, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

2. Wasserfreies Silberoxyd wirkt sehr energisch auf Monochloräther ein und es entsteht ebenfalls, namentlich wenn der Mo-

---

1) Auszug aus einer der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegten Arbeit.

nochloräther in ätherischer Lösung angewendet wird, das soeben genannte neue Substitutionsproduct des Aethers.

3. Trockenes essigsaures Silberoxyd wirkt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf Monochloräther ein und unter den Producten dieser Reaction wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \,.\, C_2H_3OO \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$ aufgefunden; dieser Körper ist wieder als Monochloräther zu betrachten, in welchem ein Atom Chlor durch das einatomige Radical $C_2H_3O_2$ das Oxacetyl vertreten ist. Diese Verbindung, deren Existenz sowohl durch mehrere sehr gut stimmende Analysen als auch durch die Dampfdichtebestimmung nachgewiesen wurde, hat einen scharfen Geruch, siedet bei etwa 170° C. und wird beim Destilliren schwach, vollständig und unter Bildung von Essigäther aber bei der Behandlung mit Kalilösung zersetzt.

4. Ameisensaures Bleioxyd wirkt in einer ähnlichen Weise wie essigsaures Silberoxyd auf den Monochloräther ein, nur geht hier die Reaction weit langsamer vor sich.

Die hier mitgetheilten Versuche erlauben zu hoffen, dass im Allgemeinen die Salze der fetten Säuren auf den Monochloräther so einwirken, dass Verbindungen von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \,.\, C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$ gebildet werden. Sollte es gelingen, auch das zweite Atom Chlor durch Säurereste von der Formel $C_nH_{2n-1}O_2$ zu vertreten, so müssten Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \,.\, C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_2H_4 \,.\, C_nH_{2n-1}O_2 \end{matrix}\right\} O$ entstehen, eine Vermuthung, welche nach den bisherigen Versuchen indess wenig Wahrscheinlichkeit hat. Diese Verhältnisse werden jedoch den Gegenstand einer spätern Mittheilung bilden.

---

**Handbuch der speciellen praktischen Arzneimittellehre**, zum Gebrauche für Studirende, praktische Aerzte, Physikatsärzte und Apotheker, sowohl als Leitfaden für den akademischen Unterricht, von Dr. M. B. Lessing, Leipzig 1863.

Als Heilmittel bezeichnet man alle Körper, welche günstig auf den Verlauf einer Krankheit einwirken können. Die Körper

wirken nur vermöge ihrer Eigenschaften, die entweder mechanische oder physikalische oder chemische sind. Andere Wirkungsweisen sind überhaupt nicht denkbar, und die Benennung von dynamischer, vitaler Wirkung ist nichts weiter als eine Formel für einen unbekannten Vorgang. Je nach der Eigenschaft ist ein Mittel ein mechanisches, chirurgisches oder ein physikalisches Heilmittel oder wenn es vermöge seiner chemischen Eigenschaft wirkt ein Arzneimittel. Dies mag auch die Rechtfertigung dafür sein, dass wir das Werk hier in dieser Zeitschrift besprechen.

Die Arzneimittellehre hat sich also hauptsächlich mit den chemischen Eigenschaften der Heilmittel zu beschäftigen. Es könnte bei oberflächlicher Betrachtung scheinen, dass demnach ein specielles Werk über Arzneimittellehre überflüssig wäre, da doch chemische Werke in hinreichender Anzahl von anerkannten Autoren veröffentlicht wurden. Aber die verschiedenen Eigenschaften einzelner Körper sind für die Chemiker und Mediciner nicht immer von gleichem Werth.

Die Chemiker interessirt vor Allem die Zusammensetzung und die Gruppirung der einzelnen Atome eines Körpers. Für den Mediciner sind diese Eigenschaften in vielen Fällen gleichgiltig. Ihn beschäftigt besonders die Veränderung der Eigenschaften des Organismus, welche durch Einwirkung der Eigenschaften des Mittels auf die des Körpers zu Stande kommt. So z. B. wenn es sich darum handelt, die Säure des Magens zu neutralisiren, so ist dem Mediciner von Interesse die Substanzen zu kennen, welche mit solchen Eigenschaften ausgestattet sind, dass die Säure gebunden werden kann. Es wird ihn zunächst diese Eigenschaft interessiren. Der Chemiker hingegen betrachtet das kohlensaure Alkalisalz von einem ganz andern Gesichtspunkte. Ihn beschäftigt mehr die Zusammensetzung dieser Salze, ihre Atomgewichte, ihre Krystallform etc. Der Mediciner wird auch diese Eigenschaften nicht vernachlässigen dürfen, aber erst in zweiter Linie sind sie ihm wichtig. So kann in dem angeführten Beispiele die Frage entstehen wie viel von dem Kali, Natron, oder Ammoniaksalz ist nöthig, um eine bestimmte Quantität Säure zu sättigen, was nur unter

Berücksichtigung der Aequivalente der einzelnen Mittel beantwortet werden kann.

Im vorliegenden Werke findet sich die chemische Beschreibung der einzelnen Mittel recht gut wiedergegeben und es kann für den Apotheker und Gerichtsarzt die Anschaffung eines chemischen Lehrbuchs ersparen; aber für den Mediciner sind die ihm speciell interessirenden Eigenschaften zu wenig hervorgehoben. Wenn wir auch von einer kleinen Anzahl nur die wichtigen Eigenschaften kennen, so enthebt diese Armuth noch nicht der Mühe, jene gehörig zu würdigen und gerade die wenigen klaren Beispiele sollten dem Studirenden als Muster dienen und zum Studium der andern unbekannten Mittel anregen.

Die Arzneimittellehre beschäftigt sich aber nicht nur mit den Eigenschaften der Mittel und deren Einwirkung auf die Eigenschaften des Körpers, sondern sie hat auch die Aufgabe, die Veränderungen und Erscheinungen zu erforschen, welche durch die veränderte Beschaffenheit der Körpertheile an dem ganzen Körper sich zeigen. Bei dem innigen Zusammenhang, den einzelne Körpertheile mit einander haben, und bei der Wechselwirkung einzelne Körpertheile auf einander kann die Veränderung eines Körpertheils nicht ohne Einfluss auf einen andern oder auf den ganzen Organismus bleiben. Die ganze Reihe von Erscheinungen, welche wir wahrnehmen, ist die Wirkung des gegebenen Arzneimittels. Sie ist die nothwendige Folge der Veränderungen, welche durch das Mittel auf chemischem Wege erzeugt wurden, und wird sich jedesmal in gleicher Weise zeigen, wenn die chemischen und physikalischen Eigenschaften bei der Anwendung der Mittel die gleichen waren. Ist dies nicht der Fall gewesen, so wird auch die Wirkung eine verschiedene sein. Die Ermittlung der Bedingungen, unter denen sich eine bestimmte Wirkung äussert, ist daher die weitere Aufgabe der Arzneimittellehre.

Der Verf. hat mit anerkennenswerthem Fleisse die Erscheinungen beschrieben, welche sich bei gesunden Individuen unter physiologischen Verhältnissen d. h. unter sich überall nahezu gleich bleibenden Bedingungen zeigen und hat dies als Wirkungsweise der Mittel bezeichnet. Wenn auch die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse noch nicht im ganzen Umfang bekannt sind, so mag

es doch erlaubt sein, die Beschreibung so zu halten, als ob die physiologischen Vorgänge des Organismus immer die gleichen wären und als bekannt vorauszusetzen Gefährlich wird aber diese Voraussetzung wenn wir es mit kranker Körperbeschaffenheit zu thun haben, denn hier sind die chemischen Vorgänge und ihre Bedingungen verändert, hier können dieselben in den einzelnen Phasen der Erkrankung sehr wesentlich von einander abweichen und ein Mittel, das einmal eine günstige Wirkung auf den Verlauf der Krankheit hatte, kann unter andern Bedingungen verderblich werden. Es wird daher das Aufzählen von Krankheitsformen, in denen ein Mittel als ein Heilmittel betrachtet werden kann, nicht zu rechtfertigen sein. Es ist überflüssig — denn wir können uns kein Mittel denken, das nicht in jeder Krankheit unter gewissen Umständen einen Nutzen haben kann — und es ist schädlich, weil es gar zu leicht zu einer kritiklosen Anwendung des Mittels Veranlassung giebt. Die specielle Therapie findet sich in der Lage, die einzelnen Mittel anzuführen, welche unter gewissen Verhältnissen der Krankheit sich als wirksame erwiesen haben. Sie ist eine praktische Disciplin und kann mit Recht die Wirkungsweise der Mittel als bekannt voraussetzen oder wo dieselbe unbekannt ist, die Empirie als einzigen Maasstab für ihr Handeln bezeichnen, die Arzneimittellehre hingegen ist eine theoretische Disciplin, sie hat die Bedingungen zu ermitteln unter welchen eine gewisse Wirkung eintreten kann, die Herstellung dieser Bedingungen in einem speciellen Fall ist Sache der speciellen Therapie. Ich kann mich desshalb mit dem Verfasser nicht einverstanden erklären, welcher den realen Nutzen in allen problematischen Fragen über die Wirkung der Arzneimittel als den einzig maassgebenden und für den praktischen Arzt allein beweisgültigen und bestimmenden Ausschlag ansieht. Der Verf. übersieht hiebei den Unterschied zwischen Therapie und Arzneimittellehre und stellt sich vollständig auf den Standpunkt der Empirie, welche so lange Zeit den Fortschritt der Arzneimittellehre aufhielt, indem sie wie Rademacher es kurz ausdrückt, das Mittel und die Krankheit mischt und den Erfolg notirt.

Ueber vorliegendes Buch können wir hingegen nur Lobenswerthes mittheilen, soweit es die praktische Seite der Arzneimittellehre betrifft. Mit grosser Ausführlichkeit hat der Verfasser die Synonyme, die Dosis und Darreichungsweise der Arzneikörper angegeben und auch eine grosse Anzahl von Formularen hinzugefügt, so dass das Buch sich für das praktische Bedürfniss empfiehlt und Allen, welche sich ausführlich mit dem praktischen Theil der Arzneimittellehre beschäftigen, angepriesen werden kann.

Man muss ferner dem Verfasser nachrühmen, dass er sich angelegen sein liess, die seit der Veröffentlichung der 7. Auflage erschienene Literatur zu verarbeiten und die 8. Auflage damit zu bereichern.

Heidelberg. Prof. Dr. Oppenheimer.

## Beiträge zur Kenntniss der Albuminstoffe.

Von *F. Hoppe-Seyler.*

Veranlasst theils durch reichlich gebotenes Material, theils durch die Herausgabe eines Lehrbuchs der physiologisch-chemischen Analyse, welches binnen Kurzem erscheinen wird, habe ich mich mit einer Vergleichung der verschiedenen Eiweissstoffe hinsichtlich des Verhaltens zu den gewöhnlichsten Reagentien und bezüglich der Circumpolarisation beschäftigt, und gebe hier kurz die Resultate dieser Arbeiten, da ich weder in neueren Lehrbüchern und Specialabhandlungen eine genügende Zusammenstellung des bisher Bekannten finde, noch die neu von mir gefundenen Verhältnisse für unwichtig halten kann, und doch eine Kenntniss der wichtigsten Eigenschaften dieser in jeder thierischen oder pflanzlichen Flüssigkeit vorhandenen Stoffe dem praktischen Chemiker nicht wohl entbehrlich erscheinen kann.

1. Serumalbumin (von Denis [1]) Serin genannt) findet sich im Blutserum der Wirbelthiere, in Lymphe, Chylus, in Transsudaten, vielen pathologischen Cystenflüssigkeiten und tritt bei Nierenkrankheit in den Harn über. Im Colostrum ist es reichlich, in der Milch stets aber in geringer Menge vorhanden. In keiner dieser Flüssigkeiten ist es allein zu finden, stets sind daneben wenigstens geringe Mengen anderer Albuminstoffe vorhanden. Man stellt es am Zweckmässigsten aus Blutserum oder aus Hydroceleflüssigkeit dar, indem man dieselbe mit dem etwa 20fachen Volumen Wasser verdünnt und dann entweder vorsichtig Essigsäure zusetzt oder einen anhaltenden Strom Kohlensäure hindurchleitet. Die neben dem Serumalbumin vorhandenen Eiweissstoffe

1) Denis (de Commercy) Memoire sur le sang. Baillière et fils. Paris 1859.

werden gefällt und können nach 24stündigem Stehen durch Filtration gut getrennt werden. Man dampft jetzt die Flüssigkeit bei 40° auf ein kleines Volumen ab und kann sie durch Dialyse vom grössten Theile der Salze trennen. Statt dessen kann man mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällen und den gewaschenen Niederschlag in wenig Wasser zertheilt mit Kohlensäure zerlegen.

Das reine Albumin ist in Wasser klar löslich, die Lösung ist nicht fadenziehend, ihre spec. Drehung für die Frauenhofer'sche Linie D beträgt — 56°. Fällt man es mit Alkohol, so kann man es sofort nach der Fällung in Wasser wieder lösen, nach ein Paar Minuten ist es in Albuminat und coagulirtes Albumin zerlegt: nach langer Einwirkung von Alkohol scheint nur letzteres gebildet zu sein. Durch Kohlensäure, Phosphorsäure, Weinsäure wird Serumalbumin nicht aus seiner Lösung gefällt, aber es verwandelt sich allmälig in der Lösung und zwar um so schneller, 1) je höher die Temperatur, 2) je mehr Säure zugesetzt ist, 3) je stärker die Säure selbst ist. Durch Essigsäure wird dabei die spec. Drehung von — 56° auf — 71° erhöht und man erhält beim nachherigen Neutralisiren mit Ammoniak einen Niederschlag, der das verwandelte Albumin enthält. Verdünnte Mineralsäuren verhalten sich wie die obigen Säuren. Durch concentrirte Salzsäure wird Serumalbumin zunächst gefällt, durch einen Ueberschuss der Niederschlag wieder gelöst; dabei erfährt das Serumalbumin eine Steigerung der spec. Drehung für die Linie D auf 78°,7. Durch Zusatz von Wasser erhält man dann einen Niederschlag, der alle Eigenschaften des salzsauren Syntonins zeigt, dabei bleiben peptonartige Körper in Lösung. Aetzammoniak wirkt auf Serumalbumin nur allmälig verändernd ein, dabei nimmt die Circumpolarisation ab und es entsteht ein durch Neutralisation fällbarer Albuminstoff. Kali- oder Natronlauge verwandelt Serumalbumin je nach Temperatur und Menge des Alkalis schneller oder langsamer unter bedeutender Steigerung der Circumpolarisation in Alkalialbuminat, beim Neutralisiren fällbar. Bei längerer Einwirkung des Alkalis besonders bei höherer Temperatur nimmt die Circumpolarisation wieder ab.

Sehr concentrirte Lösung von Serumalbumin tropfenweise mit concentrirter Kalilauge versetzt erstarrt bald zur durchsichtigen Gallerte, die jedoch nie so consistent und hart wird, als die auf gleiche Weise aus Eieralbumin gewonnene. Die Coagulationstemperatur des Serumalbumins liegt für ganz neutrale Lösung bei 72°—73°, durch Säuren so wie durch Salze, am Meisten durch beide zugleich, wird die Coagulationstemperatur erniedrigt, durch geringen Alkalizusatz erhöht; daher gerinnen saure eiweisshaltige Harne oft schon in den 50er Graden. Durch Schütteln mit Aether wird Serumalbumin nicht gefällt.

2. Eieralbumin ist nur im Eiweiss des Vogeleis gefunden. Um es daraus darzustellen presst man das Eiweiss durch Leinwand und filtrirt durch Faltenfilter. Will man Bräunung der Lösung vermeiden, so ist die Filtration in völlig sauerstofffreiem Raume, in einer Leuchtgas- oder Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Die so erhaltene Lösung giebt auch nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasser mit etwas Essigsäure vorsichtig versetzt oder beim Einleiten von Kohlensäure nur geringe Trübung durch flockige oder faserige Fällung eines in Salzlösungen löslichen Albuminstoffs. Zur Reinigung des Eieralbumins behandelt man seine Lösung wie es oben für das Serumalbumin angegeben ist. Die spec. Drehung des Eieralbumins in wässriger Lösung ist, unabhängig von der Concentration, — 35°,5 für die Spectrallinie D.

Durch Alkohol wird Eieralbumin gleich in coagulirten Albuminstoff umgewandelt. Man kann ziemlich viel Salzsäure zu einer Eieralbuminlösung fügen, ohne dass Coagulation eintritt, dabei steigert sich die spec. Drehung auf — 37°,7, fügt man mehr Salzsäure hinzu, so entsteht erst Trübung, dann Niederschlag, der aus einer in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung von etwas Salzsäure mit einem Albuminkörper besteht und der sich auch in rauchender Salzsäure nur schwierig löst; eine Trübung bleibt auch dann noch in der Lösung. Durch concentrirte Kalilauge wird eine gleichfalls concentrirte Eieralbuminlösung in eine brüchige durchsichtige feste Gallerte verwandelt ähnlich der geronnenen Kieselsäure, dabei tritt bedeutende Steigerung der Circumpolarisation ein, die bei längerer Einwirkung des Alkalis wieder abnimmt. So

wie Serumalbumin wird auch Eieralbumin etwa bei 73° coagulirt. Schütteln der wässrigen Eieralbuminlösung mit Aether bewirkt allmälig völlige Gerinnung.

3. Caseïn und Albuminate. Durch Behandlung mit starker Kalilauge erfahren alle Albuminstoffe eine eingreifende Veränderung, es entstehen Körper, die Mulder als Proteïn, Spätere als Albuminate beschrieben haben, die in ihrem Verhalten zu Reagentien mit einander übereinstimmen, ebenso wie mit dem Caseïn der Milch, die aber unter einander Verschiedenheiten in der spec. Drehung zeigen und vom Caseïn darin verschieden sind, dass dieses bei der Behandlung mit Kalilauge Schwefelkalium bildet, während die bereits gebildeten Albuminate dies nicht thun. Es ist wegen des verschiedenen Grades der Circumpolarisation wahrscheinlich, dass die verschiedenen Albuminate Gemenge mehrerer Körper sind, von denen der eine eine bestimmte spec. Drehung besitzt. Folgende spec. Drehungen wurden für das Caseïn und Albuminate bestimmt, meist nach der Broch'schen Methode für die Linie D im Sonnenspectrum.

Caseïn in nicht concentrirter Lösung von schwefelsaurer Magnesia [1]) gelöst — 80°, [2]).

Caseïn in möglichst wenig Natronlauge gelöst — 76°.

Caseïn in sehr verdünnter Salzsäure (4 C.C. rauchender Säure im Liter Wasser) gelöst — 87°.

Dasselbe in starker Kalilauge — 91°. Diese alkalische Lösung variirt hinsichtlich der Circumpolarisation je nach der Stärke und Menge der zugesetzten Lauge.

---

1) Die Methode welche Denis angiebt, aus der Milch das Caseïn durch Eintragen krystallisirter schwefelsaurer Magnesia zu fällen, mit concentrirter Lösung dieses Salzes auszuwaschen, dann in Wasser zu lösen und die Butter abzufiltriren, ist nach meiner Erfahrung ganz vortrefflich.

2) Von Herrn Stud. Höchstetter wurden in meinem Laboratorium 8 Bestimmungen der spec. Drehung des Caseïns in dieser Lösung ausgeführt, welche die spec. Drehung — 79°, — 80°, — 82° also im Mittel etwa — 80° ergaben. Der Verf.

Eieralbumin ungeronnen gab als höchste Steigerung durch Kalilauge — 47°, coagulirtes Eieralbumin — 58°,5, Serumalbumin — 86°.

Trotz dieser Verschiedenheiten zeigen die Albuminate so wie das Caseïn Uebereinstimmung in folgenden Reactionen:

Sie sind unlöslich in Wasser, unlöslich in Chlornatriumlösung, leicht löslich in Wasser, dem entweder etwas sehr verdünnte Salzsäure oder etwas Alkali zugesetzt ist. Sie werden bei Abwesenheit phosphorsaurer Salze durch Neutralisiren ihrer Lösung ausgefällt; ist jedoch etwas phosphorsaures Alkali zugegen, so tritt beim Neutralisiren keine Fällung ein, sondern erst beim stärkeren Ansäuren der Lösung. Bei Gegenwart von etwas Alkali sind sie in heissem Alkohol ziemlich löslich. Der beim Neutralisiren der schwach sauren oder schwach alkalischen Lösung entstehende Niederschlag ist flockig, faserig, nicht gallertig.

Die Angabe von Schützenberger [1]) dass man durch Dialyse aus in Essigsäure gelöstem Albuminate ein lösliches Albumin erhalte, beruht auf einem Irrthume, nach seiner eignen Beschreibung ergiebt sich, dass auch er ein ganz gewöhnliches Albuminat erhalten hat.

Lactoproteïn haben Millon und Comaille einen Albuminstoff genannt, den sie nach Enfernung des Caseïns und Albumins aus der Milch im klaren Filtrate durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt haben. Da man aber nach ihrem Verfahren entweder etwas Caseïn oder Albumin oder beide in Lösung behalten muss, so ist das Lactoproteïn entweder mit diesen Körpern identisch oder wenigstens nicht frei von deren Beimengung.

4. Paralbumin ist bis jetzt nur in Ovarialcysten gefunden, hier aber nicht selten, entweder mit andern Albuminstoffen zusammen oder allein. Je reicher der Gehalt dieser Flüssigkeiten an Paralbumin ist, desto schleimig zäher sind dieselben; beim Ausgiessen ziehen sich oft fusslange Fäden von einem Gefässe zum andern. Von Caseïn und Albuminaten unterscheidet sich das Par-

1) Compt. rend. T. 58. p. 86.

albumin durch seine zähe Beschaffenheit und die Nichtfällbarkeit durch schwefelsaure Magnesia, von den Albuminen dagegen durch die Löslichkeit in Wasser nach der Fällung mit Alkohol, die Fällbarkeit durch Essigsäure oder Kohlensäure in der sehr verdünnten wässrigen Lösung. Der bei dieser letzteren Fällung erhaltene Niederschlag ist in Chlornatriumlöung unlöslich, wird aber durch überschüssige Essigsäure oder sehr verdünnte Salzsäure leicht wieder gelöst, ebenso in sehr verdünnter Alkalilauge. Die spec. Drehung des Paralbumins in der natürlichen schwach alkalisch reagirenden Lösung für die Linie D wurde in mehreren Bestimmungen schwankend zu — 59°, — 61°, — 64° gefunden.

5. Syntonin bildet sich bei der Auflösung in sehr verdünnter Salzsäure aus dem Myosin (siehe unten), es entsteht ferner aus allen Albuminstoffen, wenn dieselben in concentrirter Salzsäure gelöst werden (am Wenigsten aus dem nicht coagulirten Eieralbumin); fügt man Wasser zu einer solchen Lösung, so fällt salzsaures Syntonin aus. Es findet sich ferner als wahrscheinlich erstes Umwandlungsproduct der Albuminstoffe in der Magenflüssigkeit und bildet sich ebenso bei der künstlichen Verdauung mit Magensaft (es ist identisch mit dem Parapepton Meissners). Zu seiner Darstellung dient entweder die Vorschrift, welche Liebig in seiner Abhandlung über das Fleisch giebt, oder coagulirtes Eiereiweiss oder reines Fibrin wird in rauchender Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Wasser gefällt, abfiltrirt, ausgepresst, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron das Syntonin gefällt.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Syntonin ist frisch gefällt gallertig flockig, unlöslich in Wasser sowie in Chlornatriumlösung irgend welcher Concentration, dagegen löst es sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure, auch leicht in sehr verdünnten Lösungen der kohlensauren Alkalien.

Die Lösungen des Syntonins in verdünnten Alkalien werden auch bei Gegenwart phosphorsaurer Alkalien durch Kohlensäure gefällt. In der Lösung in sehr verdünnter Salzsäure zeigt das Syntonin für gelbes Licht unabhängig von der Concentration der Lösung die spec. Drehung — 72°. Fast genau die gleiche Dre-

hung zeigt es in der schwach alkalischen Lösung. Erhitzt man die salzsaure Lösung in einem verschlossenen Gefässe im Wasserbade bis gegen 100°, so steigert sich die spec. Drehung auf — 84°,8.

Mit starker Essigsäure giebt Syntonin eine Gallerte, die sich in Wasser nicht völlig löst.

6. Myosin. Dieser von Kühne [1]) zuerst vom Syntonin unterschiedene Albuminstoff bildet einen Hauptbestandtheil des durch Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhalts, ist unlöslich in Wasser sowie in gesättigter Chlornatriumlösung, löslich dagegen, wie schon Denis fand, in einer Kochsalzlösung, die nicht über 10 Proc. ClNa enthält. In sehr verdünnter Salzsäure (4 CC. rauchende Säure auf 1 Liter Wasser) löst es sich leicht auf und kann sofort nach dem Auflösen durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron wieder abgeschieden werden; allmälig geht es jedoch in dieser Lösung in Syntonin über. Man erhält es am einfachsten durch gutes Auswaschen zerkleinerter Muskeln mit Wasser, und Behandlung des ausgepressten Rückstandes mit einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Chlornatriumlösung und 2 Vol. Wasser. In dieser Mischung löst es sich zur schleimigen Flüssigkeit und wird durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgefällt. Ebenso wird es durch Eintragen von Chlornatrium in die obige Lösung gefällt. Wegen der schleimigen Beschaffenheit dieser Lösung konnte die Circumpolarisationsbestimmung noch nicht ausgeführt werden.

In verdünnten Alkalien ist das Myosin gleichfalls leicht löslich aber unter baldiger Umwandlung in ein Albuminat. Beim Erhitzen gerinnt es bei um so niederer Temperatur je saurer die Reaction der Lösung ist (bis zu einem gewissen Grade).

Im Eidotter, der Krystalllinse und einigen Cystenflüssigkeiten finden sich in Wasser unlösliche, in nicht concentrirter Kochsalzlösung lösliche Albuminstoffe, die vielleicht mit dem Myosin identisch sind. Es gelang mir aber nicht durch Auflösung von Chlornatrium bis zur Sättigung sie aus ihren Lösungen auszufällen.

---

1) W. Kühne, Untersuchungen über das Protoplasma u. s. w. Leipzig 1864. Engelmann.

7. und 8. Fibrinogene und fibrinoplastische Substanz. Diese beiden Albuminstoffe zeigen völlig gleiche Reactionen als das Myosin, unterscheiden sich aber darin, dass sie Fibrin bilden, wenn sie in möglichst neutraler Lösung zusammentreten [1]). Die fibrinogene Substanz findet sich im Blutplasma, Transsudaten entweder allein oder mit mehr oder weniger fibronoplastischer Substanz zusammen. Das Blutplasma enthält mehr fibrinonoplastische Substanz als fibronogene, die Transsudate allein die letztere oder daneben nur wenig von der ersteren. Das circulirrende Blut hält beide in noch unbekannter Weise in Lösung, so wie es den Organismus verlässt, vereinigen sich beide zu Fibrin, welches in keiner Weise mit jenen Stoffen übereinstimmt. Um die Bildung des Fibrins recht deutlich zu verfolgen, verfährt man am Besten auf folgende Weise: Blutserum wird mit dem 20-fachen Volumen Wasser verdünnt und durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder durch einen Strom Kohlensäure die fibronoplastische Substanz gefällt, mit etwas Wasser ausgewaschen. In der gleichen Weise wird aus dem Herzbeutelwasser des Rindes oder aus Hydroceleflüssigkeit die fibrinogene Substanz gewonnen. Die eine derselben löst man in recht wenig verdünnter Chlornatriumlösung, trägt von der andern etwa die gleiche Menge feucht vom Filter in diese Lösung ein, rührt um und lässt dann einige Stunden an einem mässig warmen Orte stehen, es gerinnt bald die ganze Flüssigkeit und das Gerinnsel ist in Chlornatriumlösung unlöslich. Lässt man Blut in concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron fliessen, so bleibt es flüssig, die Blutkörperchen senken sich und man kann die Flüssigkeit bald klar von ihnen abgiessen. Trägt man in diese Lösung Chlornatrium bis zur völligen Sättigung ein, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, der abfiltrirt sich, weil er noch etwas Kochsalz enthält, in Wasser leicht löst, aber nach kurzer Zeit ist diese Lösung geronnen und zwar um so schneller je concentrirter die Lösung und je höher die Temperatur ist (bis 40°). Das Verhalten der Fibrin bilden-

1) Alex. Schmidt's Untersuchungen, Reichert und Dubois-Reymond Archiv 1861. S. 545 und 1862. S. 428.

den Substanzen war bereits Denis bekannt, er glaubte jedoch, es seien nicht 2 Substanzen, die sich zu Fibrin vereinigten, sondern eine, die sich nur umwandele; er nannte dieselbe Plasmin. Erst Alex. Schmidt hat es entschieden dargethan, dass das Fibrin aus diesen genannten Substanzen entsteht.

Auch die rothen Blutkörperchen enthalten die beiden fibrinbildenden Substanzen besonders reichlich im Vogelblute; auch sie liefern daher bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser eine Gerinnung; die Menge der fibrinoplastischen Substanz übersteigt dabei weit die der fibrinogenen.

9. Fibrin als Faserstoff des Blutes der Lymphe u. s. w. bekannt, aus den beiden eben besprochenen Körpern gebildet untercheidet sich von allen bisher betrachteten Albuminstoffen durch seine Unlöslichkeit in Wasser, in sehr verdünnter Salzsäure, in Chlornatriumlösung. In nicht gesättigter Chlornatriumlösung quillt das Fibrin ebenso wie in Lösung von salpetersaurem Kali; auch in dieser letzteren ist das Fibrin stets unlöslich.

10. Die coagulirten Albuminstoffe, die man durch Einwirkung höherer Temperatur aus allen bisher betrachteten Albuminstoffen gewinnt, und die man aus den meisten derselben auch durch längere Einwirkung von Alkohol erhält, stimmen mit dem Fibrin in den geschilderten Löslichkeitsverhältnissen überein, sind aber nicht wie das Fibrin elastisch zähe, sondern spröde brüchig, quellen nicht in Salzlösungen auf. Ihre Lösungen in Natronlauge zeigen verschieden starke spec. Drehungen, je nachdem sie aus Serumalbumin, Eieralbumin u. s. w. gewonnen sind. Starke Alkalien lösen sie auf unter Verwandlung in Albuminate. Magensaft, künstlicher oder natürlicher löst sie bei 30° 45° ebenso wie rauchende Salzsäure zu Syntonin und gleichfalls linksseitige Circumpolarisation zeigenden Peptonen oder diesen ähnlichen in Wasser auch beim Kochen löslichen Körpern.

11. Die amyloïde Substanz, welche sich stets als pathologisches Product häufig in Gehirngranulationen Prostataconcrementen, infiltrirt in Leber, Milz, Nieren u. s. w. findet, ist ebenso wie die coagulirten Albuminstoffe in Wasser, verdünnter Salzsäure, Chlornatriumlösung unlöslich, quillt auch nicht in letzterer, wird

von Kalilauge zu Albuminat, von starker Salzsäure zu Syntonin und anderen Stoffe umgewandelt. Sie unterscheidet sich von den coagulirten Albuminstoffen durch die rothe bis violette Färbung, die sie mit Jodtinctur besonders nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zeigt.

12. Die Peptone endlich, welche durch Einwirkung des Magensaftes vielleicht auch durch Einfluss der starken Salzsäure auf Albuminstoffe erzeugt werden, haben alle starke linksseitige Circumpolarisation, die durch Erhitzen ihrer neutralen wässrigen Lösung zum Kochen nicht geändert wird.

Diese Synopsis der Albuminstoffe kann nicht insoweit Anspruch auf Vollständigkeit machen, dass alle Albuminstoffe in ihr enthalten wären, die überhaupt in thierischen Theilen sich finden. Insbesondere sind die Albuminstoffe der Muskeln nur unvollkommen darin behandelt, aber ich finde weder in früheren Arbeiten, noch nach den Resultaten meiner Untersuchungen hinreichend charakteristische Merkmale, um diese Körper scharf von den oben beschriebenen zu unterscheiden, während, wie ich glaube, die obige Zusammenstellung genügendere Stützpunkte zur Untersuchung der Albuminstoffe der thierischen Theile bietet, als dies durch die bisherigen Classificationen ermöglicht war. Die weitere Trennung der Peptone habe ich versucht, bin aber noch nicht dahin gelangt gute Darstellungs- und Trennungsmethoden ausfindig zu machen.

---

## Ueber eine neue Reihe von Verbindungen aus der Allylengruppe.

Von *Carl Liebermann*.

Die in den Comptes rendus (Bd. 58. S. 1058) enthaltene Mittheilung Reboul's „über einige nicht gesättigte Körper, welche der Klasse der gemischten Aether angehören“ [1]) veranlasst mich, das Resultat einer noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchung über das Allylen auszüglich zu veröffentlichen. Ich habe schon in einer vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand gezeigt,

1) Diese Zeitschr. VII. 368.

dass das Allylensilber $C_3H_3Ag$ zusammengesetzt ist, und dass es beim Behandeln mit Jod das Silber gegen dieses Element austauscht. Die so erhaltene Verbindung $C_3H_3J$ ist noch nicht gesättigt, und daher im Stande, noch zwei Atome Jod oder Brom aufzunehmen. Dieses Verhalten entspricht durchaus den Beobachtungen, die man an dem niederen Homologen, dem Acetylen, in den letzten Jahren gemacht hat, und charakterisirt das Allylen als einen dem ersteren vollständig entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Bis jetzt war über die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe nichts bekannt, als eine flüchtige Bemerkung Berthelot's über den Acetylenalkohol, der aber keine weitere bestätigende oder ergänzende Mittheilung gefolgt ist. Bei der eigenthümlichen und ohne Analogie dastehenden Natur dieser Körper musste es zweifelhaft erscheinen, ob die Eigenschaften derselben nur den Kohlenwasserstoffen oder auch deren Verbindungen zukämen, zumal die Berthelot'sche Arbeit hierüber nichts andeutet. Es verdient daher die Thatsache einiges Interesse, dass es mit Leichtigkeit gelingt, das Allylen in eine ätherartige Verbindung überzuführen, worin dieser Kohlenwasserstoff nichts von seinen Eigenthümlichkeiten eingebüsst hat.

Als einfachster Ausgangspunkt für die Darstellung von Verbindungen des Allylens bietet sich das gebromte Allylen dar; indessen verhinderten mich die Schwierigkeiten in der Darstellung dieses Körpers, denselben direct anzuwenden, und veranlassten mich zu dem Versuch, das Tribromallyl hierzu zu benutzen. Dieses verhält sich gegen alkoholische Kalilösung wie die bromreicheren Verbindungen des Aethylens; es bildet sich unter Austritt von Bromwasserstoff ein gebromtes Allylen, welches sich sogleich mit dem Alkohol zu einer neuen eigenthümlichen Verbindung vereinigt. Bei dieser Einwirkung, ähnlich der des Jodäthyls auf Natriumalkoholat oder alkoholische Kalilösung, bildet sich der Aethyläther der Gruppe $C_3H_3$, die ich Propargyl [1]) nennen will, also

1) Aus Propyl, argentum (um die Eigenschaft, Silberlösung zu fällen, anzudeuten,) und yl (als Endbezeichnung der Kohlenwasserstoffe mit unpaarer Wasserstoffatomzahl) zusammengesetzt.

der Propargyläthyläther. Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Product, welches man durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl erhält, längere Zeit bei aufrecht stehendem Kühler mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, wobei Spuren von Allylen entweichen. Der danach abdestillirte Alkohol giebt mit ammoniakalischer Silberlösung in grosser Menge einen weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskop keine Krystalle, wie das Allylensilber, zeigt, sehr leicht ist, von unangenehmem Geruch, und beim Trocknen oder Abtropfenlassen auf unglasirtem Porzellan sehr leicht eine braune Farbe annimmt. Mit Säuren braust er nicht so heftig wie Allylensilber auf; trocken der Flamme genähert schmilzt er und verpufft alsdann. Brom- und Jodlösung werden unter Abscheidung von Brom- und Jodsilber entfärbt. Mit Salpetersäure löst er sich zuerst klar auf, nach einiger Zeit tritt bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction ein, bei welcher unter Entwickelung von salpetriger Säure eine neue organische Silberverbindung sich abscheidet. Der Körper, welchem diese Reactionen zukommen, ist ein Aether, die Analysen ergaben für ihn die Formel: $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Die Producte, welche man bei Behandlung desselben mit Jod erhält, schliessen sich auf's Engste denen an, welche die Silberverbindung des Allylens bei gleicher Behandlung liefert. Mit Jod in wässriger Jodkaliumlösung vermischt und der Destillation unterworfen, geht mit den Wasserdämpfen ein jodhaltiges Oel über, welchem den Analysen zufolge die Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt, und das beim Stehen mit Jod in ätherischer Lösung noch zwei Atome Jod aufnehmend, ein sehr schweres gelbliches Oel liefert. Die Analyse ergab nach vollständiger Vertreibung des Aethers die von der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2JJ_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ erforderten Werthe. Beim Zusatz von Brom zu der ersten Jodverbindung erfolgt heftiges Zischen und Wärmeentwicklung, während ein Product $\left.\begin{matrix}C_3H_2JBr_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ erhalten wird.

Der Vorgang der directen Addition bei ungesättigten Aethern war bisher nur bei der Chloroxethose bekannt, ganz neuerdings

ist er von Reboul nach der angeführten Mittheilung bei Derivaten des Amylens beobachtet worden.

Durch Behandlung der Silberverbindung mit einer starken Säure erhält man den Aether als eine leichte, flüchtige, im Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, die sowie ihre wässrige Lösung Silbersolution fällt.

Um die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Silberäther zu controliren, wiederholte ich die obigen Versuche mit Anwendung von methylalkoholischer Kalilösung, und erhielt in derselben Weise die Silberverbindung des Propargylmethyläthers, welche sich durch ihre citrongelbe Farbe und ihre schleimige Beschaffenheit schon äusserlich von der früheren unterscheidet. Mit Jod und Brom zeigt sie ein dem der vorigen gleiches Verhalten.

Die Bildung der Silberverbindung macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass derjenige Wasserstoff, welcher bei der Bildung des Propargyläthers eliminirt wird, verschieden ist von dem, welcher im gebromten Allylen durch Brom ersetzt ist. Daraus würde hervorgehen, dass bei der Behandlung des Allylensilbers mit Brom eine Verbindung $C_3H_3Br$ erhalten werden muss, welche mit der ersteren nur isomer ist.

---

Diese Untersuchungen sind in dem von Herrn Dr. A. Baeyer geleiteten Laboratorium des kgl. Gewerbeinstituts hierselbst ausgeführt.

Berlin, im Dezember 1864.

---

*Bolley*[1]). **Ueber die gelben Flechtenfarbstoffe aus Parmelia parietina, Cetraria vulpina (Norwegen) oder Evernia vulpina (Alpen).**

Professor Stein in Dresden machte jüngst Mittheilung[2]) über einen gelben Farbstoff, den er aus der ein Jahr lang gelagerten gelben Wandflechte Parmelia parietina dargestellt hat. Er nennt das von ihm gefundene gelbe Pigment Chrysopicrin, und zeigt, dass es in seiner Zusammensetzung der Chrysophansäure zwar sehr ähnlich sei, aber doch sehr verschiedene Eigenschaften habe. Die von Stein gefundenen Eigenschaften des Chrysopicrins sind in der That andere als die der Chrysophansäure, aber selbst die Zusammensetzung weicht wesentlich ab. Rochleder und Heldt[3]) fanden für die Chrysophansäure im Mittel von zwei Analysen C = 68,55 und H = 4,575, während Stein als Mittel von drei Analysen des Chrysopicrins C = 70,69, H = 4,408 erhielt. Allerdings lässt sich der Unterschied in den Analysen auf verschiedenen Wassergehalt zurückführen.

Beim Durchlesen von Stein's Abhandlung kam mir in den Sinn, ob das Chrysopicrin nicht in viel näherer Beziehung zu der von Möller und Strecker[4]) beschriebenen, in Cetraria vulpina gefundenen Vulpinsäure stehe, als zu der Chrysophansäre.

Ich habe schon vor mehreren Jahren, zwar mehr mit technischen Absichten, den gelben Farbstoff der Evernia vulpina (Syn. Cetraria vulpina), die in den Alpen sich so reichlich an Arven findet, in Untersuchung genommen, die Resultate aber nicht bekannt gemacht.

Mit Rücksicht auf obige Frage liess ich, seit dem Erscheinen von Stein's Arbeit, durch meinen früheren Assistenten Herrn Kinkelin aus Lindau zunächst neue Quantitäten dieses Farbstoffs

---

1) Als Separatabdruck vom Verf. eingesandt.

2) Journ. f. pract. Chem. von O. L. Erdmann und Werher. Bd. 91, S. 100.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie. Band 48, S. 18.

4) ibid. Band 113, S. 56.

darstellen und will nun seine Eigenschaften neben den von Strecker und Möller für die Vulpinsäure angegebenen beschreiben.

| Vulpinsäure, Möller und Strecker: | Farbstoff aus Evernia vulpina: |
|---|---|
| 1. In Wasser, selbst kochendem, fast unlöslich. | 1. Sehr schwer in kaltem wie in kochendem Wasser löslich. |
| 2. In verdünntem Weingeist spurweise löslich. | 2. In 588 Theilen 90 procentigem Alkohol von 17° C. |
| 3. Ansehnliche Mengen kochenden absoluten Alkohols bedarf es zu ihrer Lösung. | 3. In 88,3 Theilen kochendem von gleicher Stärke löslich; nach dem Erkalten auf 10° C. bleibt 1 Theil in 286 Weingeist gelöst. |
| 4. Löslich in Aether. | 4. In Aether löslich. |
| 5. Desgl. in Chloroform. | 5. In Chloroform ebenfalls |
| 6 Schmilzt bei 100° C. | 6. Schmilzt bei 110° C., |
| 7. Bei höherer Temperatur gelber Rauch unter Hinterlassung kohligen Rückstandes. | 7. Bei 120° erhält man ein gelbes Sublimat in Form kleiner Blättchen. |

Obiges sind Beobachtungen von Herrn Kinkelin.

Die Zusammensetzung fand derselbe zu 71,78 C und 4,56 H. Ich habe den Rest der von ihm zur Analyse verwendeten Menge zweimal in absolutem Alkohol umkrystallisirt und dabei Ausscheidung braungrüner harzartiger Tröpfchen bemerkt. Mit der gereinigten Substanz wurde dann die Analyse vorgenommen und gefunden:

70,74 Kohlenstoff,
4,56 Wasserstoff,

was mit dem Mittel dreier Analysen von Möller und Strecker (C = 70,6, H = 4,3) ganz gut stimmt. Ein Barytsalz nach der Methode von Möller und Strecker dargestellt enthielt 20,05 BaO, während sie 19,6 fanden.

Auch überzeugte ich mich, dass durch Kochen mit Barythydrat oxalsaurer Baryt unter Zersetzung der gelben Substanz gebildet werde, wie es Möller und Strecker für Vulpinsäure fanden. Wenn Möller und Strecker aber bei längerer Einwirkung von Barythydrat im Destillat Methylalkohol erkannten, so kann ich das nicht bestätigen. Vielleicht war mir die Nachweisung dieses Körpers darum nicht gelungen, weil ich nur mit geringer Menge von Substanz arbeiten konnte. Dagegen be-

merkte ich die Bildung von Tröpfchen ölartigen Ansehens, die stark nach Bittermandelöl rochen, ohne dass die Blausäurereaction erkennbar gewesen wäre. Möller und Strecker sprechen sich über die Natur dieser Oeltropfen nicht näher aus.

Die Beobachtungen, welche Möller und Strecker an der in Norwegen gesammelten Flechte gemacht haben, werden in allen wesentlichen Punkten durch die an dem alpinischen Vorkommen dieser Pflanze gemachten bestätigt. Einer meiner frühern Practicanten, Herr Born aus Frankfurt a. O., hatte bei sehr langsamem Verdunsten einer weingeistigen Lösung von diesem gelben Farbstoffe Krystalle erhalten, die mehrere Linien lang und breit waren und das Aussehen von rhombischen Octaëdern hatten, jenen von Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt, sehr ähnlich. Diese Krystalle gehören aber dem klinorhombischen Systeme an, es sind nicht Octaëder, nur je vier und vier Flächen derselben sind unter sich gleich. Diess mag zur Ergänzung der Möller-Strecker'schen Eigenschaftenbeschreibung dienen.

Wir haben uns zu fragen, ob Stein's Chrysopicrin und die Vulpinsäure identisch seien.

Stein hebt folgende Reactionen und Eigenschaften hervor.

1. Von 80 Proc. Alkohol sollen 376 Theile bei gewöhnlicher Temperatur und 200 beim Kochen zur Lösung gebraucht werden. Vergleiche oben Vulpinsäure.
2. Bittererer Geschmack. Ebenfalls bei Vulpinsäure der Fall.
3. Schmelzen bei 105°, ganz flüssig bei 140°. Siehe oben Vulpinsäure.
4. Bei höherer Temperatur sublimirbar. Siehe oben.
5. Löslich in Schwefelkohlenstoff, was die Vulpinsäure aus der Evernia vulpina auch ist.
6. Wässrige Alkalien lösen Chrysopicrin mit goldgelber Farbe, die an der Luft keine Veränderung erleidet; ganz so bei Vulpinsäure.

Stein führt ferner folgende Reactionen an, die ich mit Vulpinsäure aus der Evernia vulpina wiederholte:

7. Die weingeistige Lösung giebt mit Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen gelben Niederschlag; ganz so Vulpinsäure.
8. Eisenchorid färbt die Chrysopicrinlösung tiefer gelb; auch die Vulpinsäure.
9. Alkalische Kupferlösung; keine Kupferreduction bei beiden.

10. Schwefelsäurehydrat löst das Chrysopicrin mit tiefrother Farbe, und, wenn keine Erhitzung dabei stattfand, wie es scheint ohne Veränderung. Die Vulpinsäure wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure hochroth, die Lösung aber ist braunroth, und wird durch Wasserzusatz blassgelb.
11. Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird das Chrysopicrin allmälig entfärbt und aus der Lösung lässt sich ein grünlichgelber Körper fällen, dessen weingeistige Lösung Eisenchlorid blau färbt und Brechweinstein- sowie Leimlösung trübt. Der aus der gleichen Behandlung der Vulpinsäure hervorgehende Körper ist ebenfalls grünlichgelb und nicht mehr Vulpinsäure, da er Eisenchlorid grün färbt. Mit Leimlösung habe ich es nicht versucht, da diese durch Weingeist schon getrübt wird.
12. Durch Kochen mit Chlorkalklösung bildet sich aus Chrysopicrin einerseits ein vorherrschend nach Bittermandeln riechendes Oel, ausserdem ein schön roth gefärbtes amorphes Harz. Beides bildet sich auch aus Vulpinsäure. Der rothe Körper soll sich nach Stein in Alkohol und Aether leicht lösen. Herr Kinkelin fand, dass er in beiden schwer löslich sei. Stein erhielt von 5 Grm. Chrysopicrin 0,5 Grm. dieses Körpers, Kinkelin 10,2 Proc, was ganz gut stimmt.

Eigentliche Widersprüche finde ich im obigen nicht; im Gegentheil treffen mehrere sehr bezeichnende Reactionen mit aller wünschenswerthen Genauigkeit ein, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse und die Elementarzusammensetzung. Wenn einiges nicht vollkommen stimmt, wenn z. B. Stein die Farbe des Chrysopicrins, das aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirte, roth fand, während die Vulpinsäure, auch aus dieser Lösung ausgeschieden, gelb erscheint, wie das aus alkalischen Lösungen ausgefällte Chrysopicrin, und wenn die Reaction, welche das Zersetzungsproduct durch Behandeln mit Natriumamalgam auf Eisenchlorid hervorbringt, nicht vollkommen dieselbe ist, so kann ersteres von dem Umstande herrühren, dass Stein eine Flechte benützte, die sehr lange gelegen hatte, und letzteres darauf, dass die Einwirkung des Natriumamalgams beide Male nicht ganz gleich stark war. Ich nehme nicht den geringsten Anstand, das Chrysopicrin von Stein für Vulpinsäure zu erklären, womit zugleich dargethan wäre, dass diese Säure eine allgemeinere Verbreitung in gelben Flechtenarten hat, als bis jetzt angenommen werden durfte.

Die Versuche, diese gelbe, reichlich in den Arvenheständen der Walliser und Bündtner Alpen zu findenden Flechte für die Zwecke des Färbers nutzbar zu machen, haben keinen entsprechenden Erfolg gezeigt. Der Umstand, dass der Farbstoff in Wasser fast unlöslich ist, daher alkalische Lösungen (wegen der nicht lohnenden hohen Kosten der alkoholischen) angewandt werden müssen, ist eine Erschwerung in der Anwendung. Die Niederschläge zeigen zudem wenig gesättigte und in den Nuancen sehr gewöhnliche Farben.

---

## Notiz über die Carballylsäure.

Von *H. Hlasiwetz.*

Die Untersuchung von Wichelhaus über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Aconitsäure (Ann. Chem. Bd. 132. S. 61) veranlasst mich zur Mittheilung eines Versuchs, den schon vor längerer Zeit auf meinen Wunsch Herr Malin ausgeführt hat, den Aether dieser Säure mit Natriumamalgam zu behandeln, um zu sehen, ob sich auf diesem Wege, welchen Löwig bei Anwendung des Oxalsäureäthers zur Desoxalsäure und Traubensäure geführt hat, Verbindungen erhalten lassen, die diesen parallel wären.

Dem Aconitsäureäther wurde von einem Amalgam aus 80 Theilen Natrium und 1000 Theilen Quecksilber so viel inprägnirt, bis die Masse eine dicke, salbenartige Consistenz angenommen hatte, und das Amalgam möglichst gleichmässig vertheilt war.

Einer zu starken Erhitzung wurde durch zeitweises Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser vorgebeugt.

Die Masse wurde hierauf mit Aether wiederholt ausgezogen, der ätherische, gelbgefärbte Auszug nachdem er sich geklärt hatte, mit Wasser durchgeschüttelt, bis er farblos geworden war, und dann der Aether abdestillirt.

So weit war der Versuch ganz so verlaufen, wie Löwig bei dem Oxalsäureäther beschrieben hat [1]). Der Rückstand von der

1) Chem. Centralblatt. 1861. S. 835.

Destillation aber lieferte nicht, wie dort, ein krystallisirtes Product, sondern blieb auch nach wochenlangem Stehen noch syrupös, und es wurde darum zu seiner Zersetzung durch Kali geschritten.

Er wurde mit Lauge in einem, mit einem Kühler versehenen Kolben so lange gekocht, bis sich keine öligen Tropfen mehr in der Flüssigkeit zeigten, diese dann mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure genau abgesättigt, und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; das mit Wasser gut ausgewaschene Bleisalz endlich mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die farblose, von Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit wurde bis auf ein kleines Volum auf dem Wasserbade eingedampft, und nach einigen war eine fast farblose körnige Krystallisation erschienen, die abgepresst und nochmals umkrystallisirt wurde. — Der Körper, eine starke Säure, hatte alle Eigenschaften, die seitdem von der Carballylsäure durch Wichelhaus, und früher von Simpson für das damit identische Product aus Cyanallyl angegeben wurden und im Mittel dreier Verbrennungen erhielt Herr Malin C 40,6 H 4,8, Zahlen, die mit der Rechnung für Carballylsäure, $C_6H_8O_6$, im Einklange stehen (Berechnet C 40,9 H 4,5).

Auch stimmt damit die Analyse des Barytsalzes, welches als weisser Niederschlag beim Fällen der mit Ammoniak genau abgesättigten Säurelösung durch Chlorbaryum erhalten wurde.

Lufttrocken bis 130° erhitzt verlor dasselbe 12,3 Proc. Wasser, und gab dann bei der Analyse

C 18,7
H 1,5
Ba 57,3

Die Formel $C_6H_5Ba_3O_6$ verlangt

C 19,0
H 1,3
Ba 54,0.

Für $C_6H_5Ba_3O_6 + 3H_2O$ berechnet sich ferner 12,4 Wasser.

Der Vorgang verlauft demnach bei dem Aconitsäureäther so, als ob man die freie Säure mit Natriumamalgam behandelt hätte, und die Darstellung der Carballylsäure hätte bei Anwendung des

Aethers der Aconitsäure vielleicht noch den Vortheil, dass man schneller zu einem reinen Product gelangt, denn von einer Verunreinigung durch eine harzige Materie die nach dem Verfahren von Wichelhaus die Krystallisation erschwert, war nichts zu bemerken.

---

## Erwiderung auf die Broschüre „Wie kritisirt man chemische Lehrbücher" von Professor Dr. Krönig. (Berlin 1865.)

Im VII. Jahrgange (S. 222) dieser Zeitschrift habe ich das Lehrbuch des Herrn Dr. Krönig „Die Chemie bearbeitet als Bildungsmittel für den Verstand" in einer Weise besprochen, die meines Erachtens die Grenzen einer gemässigten und anständigen Kritik nicht überschreitet. Herr Krönig hat nun vor Kurzem eine umfangreiche Broschüre als Antikritik erscheinen lassen, die sich so ausschliesslich gegen mich und meine Recension richtet, dass ich mich zu einer kurzen Antwort gedrungen fühle, in welcher ich mir jedoch den von Herrn Krönig angestimmten Ton nicht als Muster vornehmen will.

Zunächst will Herr Krönig mir einen „handgreiflichen Irrthum" nachweisen, weil ich gesagt habe „der Verf. nennt Molecül, was die meisten Chemiker Atom nennen," während doch Herr Krönig ausdrücklich an einer andern Stelle bemerkt, er werde dem Worte Atom die ihm von den Chemikern beigelegte Bedeutung lassen. Ich erwidere dem Verfasser zu seiner Beruhigung, dass ich jene Erklärung auf Seite 5 wohl gelesen, aber geglaubt habe, sie nicht berücksichtigen zu dürfen, weil ich ihm aus der Wahl seiner Benennungen gar keinen Vorwurf machen wollte. Sonst hätte ich mich zu Ausführungen genöthigt gesehen, die ich nicht beabsichtigte, da ich durch jene eingeschaltete Bemerkung nur in Kürze den Leser orientiren wollte. Denn dieser hätte wohl beim Anblick des Satzes, dass ein Atom aus Molecülen zusammengesezt sei, auf den Gedanken kommen können, es seien irrthümlich die Worte Molecül und Atom verwechselt worden. Dass nämlich in Bezug auf beide Worte Herrn Krönigs Sprachgebrauch von

dem gegenwärtig im allgemeinen üblichen abweicht, wird man mir wohl zugestehen. Nach Gerhardt sagt man, ein Wasserstoff-Molecül bestehe aus zwei Atomen, während Herr Krönig ein Atom Wasserstoff aus zwei Molecülen zusammengesetzt sein lässt. Und wenn man sich das Atom der neueren Chemie, d. h. die kleinste in Verbindung vorkommende Menge eines Elements noch weiter zerlegt denken will, so ist es dem Geiste des heutigen Sprachgebrauchs nur angemessen, die als die einfachsten angenommenen Theile Atome, Molecül aber die Gruppe im freien Zustande zu nennen. Ich erinnere hierbei z. B. an die Ausdrucksweise von Clausius und Soret in ihren Abhandlungen über das Ozon. Was nun Herrn Krönigs Behauptung betrifft, er nehme das Wort Atom in der bei den Chemikern üblichen Bedeutung, so führe ich einige seiner Atomgewichte an: H = 2, O = 32, S = 64, Cl = 71 etc. Offenbar repräsentiren diese Zahlen nach den heutigen Anschauungen nicht die relativen Gewichte der Atome, sondern die der Molecüle, d. h. der kleinsten Mengen jener Elemente im freien Zustande. Herr Krönig mag die neuere Unterscheidung von Atom und Molekül verwerfen; ich will mit ihm nicht polemisiren, sondern nur die Imputation eines „handgreiflichen Irrthums" zurückweisen.

Ich habe ferner gesagt, die Beobachtungen ständen der Annahme, dass die Atomgewichte in ganzen Zahlen ausdrückbar seien, entgegen. Herr Krönig meint, es sei mir nie in den Sinn gekommen, dass durch Multiplication der gewöhnlichen Atomgewichte mit 2 oder 4 doch ganze Zahlen entstehen könnten. Er beruft sich auf Dumas, ich aber stütze mich auf die späteren Untersuchungen von Stas, nach welcher die Annahme von Dumas keineswegs durch die Thatsachen erwiesen ist. Herr Krönig scheint besonders gereizt darüber, dass ich die Formel „1 Stock + 1 Schnur = 1 Peitsche" als Analogon von 1 At. H + 1 At. Cl. = 1 At. HCl) „komisch" gefunden. Billiger Weise hätte er übrigens in seiner Broschüre meine Worte genau citiren und nicht statt jener von mir angeführten die etwas weniger drastische Gleichung „1 Heft + 1 Klinge = 1 Messer" substituiren sollen. Ich muss gestehen, dass ich meine Ansicht über diese Exemplificatio-

nen nicht ändern kann, obwohl Herr Krönig in dieser Verstocktheit einen weiteren Beweis erblickt, dass mir eine eigentlich wissenschaftliche Behandlung der Chemie völlig fremd sei.

Was die von mir getadelte übergrosse Ausführlichkeit des Buches betrifft, und zwar in Dingen, die durch einmaliges Vorzeigen besser erkannt und verstanden werden, als durch zwanzig Seiten Beschreibung, so machen des Verfassers Ansichten über die Aufgabe und die Leistungsfähigkeit des Lehrers eine weitere Erörterung hier unthunlich. Nur glaube ich mit meiner Meinung nicht allein zu stehen, wie denn auch z. B. ein Beurtheiler im „Literarischen Centralblatt" in mehreren Punkten so ziemlich dasselbe sagt, wie ich. Jedoch stelle ich nicht in Abrede, dass die Einwendungen, die dem Schulbuche gelten, zum Theil wegfallen, wenn das Werk dem Selbstunterrichte dienen soll. Was ich von der Beschränkung des Stoffes sage, soll kein Tadel, sondern nur eine Angabe des Thatsächlichen sein.

Zum Schlusse noch einige Worte über die von Herrn Krönig erhobene Anschuldigung, ich hätte ohne eigentliche Kenntniss des Buches nur über den Titel desselben ein allgemeines Räsonnement angestellt. Wenn ich auf allgemeine Erörterungen eingegangen bin, so wurden diese veranlasst durch die von Herrn Krönig gewählte Form und Methode, wie sie sich, nicht aus dem Titel, sondern aus dem Buche selbst ergiebt. In Form und Methode hat er einen neuen Weg einzuschlagen versucht und daher muss er sich um so eher eine Kritik gefallen lassen, als auf diesem formalen Gebiete eine ungleich grössere Divergenz der Ansichten möglich ist und besteht, als im Bereiche der exacten Wissenschaften. Ich kann es z. B. nicht für angemessen halten, dass in einem naturwissenschaftlichen Schulbuche eine Hypothese als kategorischer Satz aufgestellt wird, auch wenn sich vorher oder nachher Einschränkungen finden; denn diese Einschränkungen berichtigen nicht die Form, sondern nur den Inhalt des Satzes. Weitere Ausführungen gestattet mir der Raum nicht; ich überlasse daher das Urtheil zwischen Herrn Krönig und mir den Lesern des Buches, insbesondere den Lehrern der Chemie, an die es sich zunächst wendet.

Dr. W. Lexis.

---

**Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel als Leitfaden bei Visitation der Apotheken wie bei Prüfung chemisch-pharmaceutischer Präparate überhaupt von Adolf Duflos, Breslau bei F. Hirt 1862.**

Das vorliegende Büchlein ist schon im April 1862 erschienen und wir unterziehen dasselbe erst jetzt, am Ende des Jahres 1864 einer Besprechung. Diese, wenn auch nur scheinbare Verspätung verlangt eine Rechtfertigung. Ein Lehrbuch lässt sich beurtheilen, sobald man es gelesen hat, aber eine Anweisung zur Prüfung bestimmter Körper auf Identität und Homogeneität, beziehungsweise auf vorhandene Beimengungen, kann erst dann mit Sicherheit beurtheilt werden, wenn man die für die einzelnen Fälle empfohlenen Methoden praktisch versucht hat.

Da wir es schon an mehreren Orten, zuletzt in dem Jahrgang 1860 dieser Zeitschrift ausgesprochen haben, welche Anforderungen wir glauben an ein Werkchen stellen zu sollen, das die Methoden zur Prüfung chemisch-pharmaceutischer Arzneimittel zusammenfasst, so können wir uns hier damit begnügen, auf das früher Gesagte zu verweisen.

Es ist dem Verf. gelungen in der zweiten Auflage seines Werkchens, die sich vor der ersten wesentlich auszeichnet, diesen Anforderungen in weit vollkommenerem Grade nachzukommen, als alle seine Vorgänger. Ganz besondere Anerkennung verdienen die vielen, hier und da dem Verf. eigenthümlichen quantitativen Prüfungsmethoden, bei welchen überdiess soweit es nur thunlich ist, die volumetrische Bestimmung in Anwendung gebracht ist. Ref. hat fast sämmtliche in dem Werkchen angegebenen qualitativen und quantitativen Methoden selbst geprüft oder unter seiner Aufsicht prüfen lassen und die Ueberzeugung gewonnen, dass sie mit sehr wenigen Ausnahmen vollkommen ihrem Zwecke entsprechen; er kann desshalb das Werkchen vor allen ähnlichen den Apothekern und Apothekenvisitatoren zur Benutzung empfehlen.

Verf. spricht in seiner Vorrede die Hoffnung aus, „dass das Werkchen von den jüngern Pharmaceuten auch als nützlicher Leitfaden bei Uebungen in quantitativen analytischen Untersuchungen von als Arzneimittel angewendeten chemischen Producten mit gu-

tem Erfolg werde benutzt werden können." Es gereicht uns zur besonderen Freude aussprechen zu können, dass diese Hoffnung schon jetzt vielfach in Erfüllung gegangen ist, indem Ref. die Pharmaceuten in seinem Laboratorium nach diesem Leitfaden mit dem besten Erfolge hat arbeiten sehen.

Wie der Verf. schon durch sein Apothekerbuch so wesentlich zur Erleichterung des Unterrichts von Pharmaceuten beigetragen hat, so bietet er uns auch in dem vorliegenden nur 173 Seiten umfassenden Werkchen wieder ein so vortreffliches Unterrichtsinstrument, dass wir es ganz besonders Universitätslehrern, in deren Laboratorien Pharmacie-Studirende ihre Ausbildung suchen, nicht dringend genug als Leitfaden empfehlen können.

Und wir schliessen diese auf gewissenhafteste praktische Prüfung gegründete Beurtheilung mit dem Wunsche, dass das vorliegende Werkchen für die Erfüllung der beiden Zwecke, denen es in gleich vollkommener Weise zu dienen im Stande ist, die ausgebreitetste Anwendung finden möge.

Das Format ist praktisch, Druck und Papier zu loben.

Heidelberg im Dec. 1864. Prof. Erlenmeyer.

---

## Einwirkung von Potasche auf Dichloraceton.

Vorläufige Notiz von *E. Mulder.*

Bei Einwirkung von Potasche auf Dichloraceton entstehen Körper, welche sich in vielen Eigenschaften der (Glucose?), Glucinsäure und Apoglucinsäure nähern.



[redacted]

